

PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE. BAND XLV.

I. *Die Lösungswärme einiger Salze in Wasser von 0°; von R. Scholz.*

Für die Thermodynamik ist die Kenntniss der Lösungswärme von Salzen von grossem Interesse. Genauere Messungen derselben stellte zuerst Person¹⁾ an, indem er die Abhängigkeit der Lösungswärme einiger Salze in Wasser von der Temperatur, bei welcher er die Lösung der Salze vornahm, bestimmte. Seine Beobachtungen führten ihn zu der Formel:

$$\lambda_1 = \lambda_2 + \left(\frac{c+p}{p+1} - k \right) (p+1)(t_2 - t_1),$$

worin λ_1 und λ_2 die Wärmemengen sind, welche absorbirt werden, wenn 1 g Salz in p g Wasser bei der Temperatur t_1 bez. t_2 gelöst wird, und c und k die specifischen Wärmen des Salzes bez. der Lösung bezeichnen.

Die Abhängigkeit der Lösungswärme von der Concentration der Lösung untersuchte Winkelmann²⁾ sehr eingehend an sechs Salzen und stellte sie durch Interpolationsformeln dar.

Hauptsächlich um den Einfluss der molecularen Zusammensetzung der Salze auf ihre Lösungswärme kennen zu lernen, bestimmte Thomsen³⁾ die Lösungswärme einer grossen Anzahl von Salzen bei Zimmertemperatur.

So genau und sorgfältig die erwähnten Beobachtungen ausgeführt sind, so haben sie doch den Nachtheil, dass nicht die gesuchten Wärmemengen selbst, sondern die durch den Auflösungsprocess hervorgerufenen Temperatur-

1) Person, Ann. de chim. et de phys. (3) **33**. p. 449. 1847.

2) Winkelmann, Pogg. Ann. **149**. p. 1. 1873.

3) J. Thomsen, Thermochemische Untersuchungen.

änderungen gemessen und aus diesen erst die Lösungswärmen berechnet wurden. Zu dieser Berechnung ist die Kenntniss der specifischen Wärme des Wassers und der Lösung erforderlich. Beide sind wohl vielfach untersucht, aber meist sehr abweichend von einander bestimmt worden, so dass die mit ihrer Hilfe berechneten Wärmemengen nicht die Sicherheit gewähren, welche für die theoretischen Untersuchungen verlangt wird.

Eine Möglichkeit, die Wärmemengen, welche beim Lösen eines Salzes auftreten, direct zu messen, bietet das Eiscalorimeter von Bunsen, indem man die Lösung im Calorimeter selbst vor sich gehen lässt. Allerdings kann mit diesem Apparat nicht die Frage nach der Abhängigkeit der Lösungswärmen von der Temperatur beantwortet werden, wohl aber diejenige nach der Abhängigkeit von der Concentration. Da das Eiscalorimeter kleine Wärmemengen mit Genauigkeit zu messen gestattet, so war insbesondere die Möglichkeit gegeben, zu untersuchen, bei welchen Graden der Verdünnung die Lösungswärmen constant, also die Verdünnungswärmen Null werden.

Diese Frage zu entscheiden ist gerade jetzt von erhöhtem Interesse, denn die Theorie van't Hoff's über den osmotischen Druck von Salzlösungen gilt nur für solche Verdünnungen bei denen die Verdünnungswärmen Null sind.

Die Anregung zu Versuchen nach dieser Richtung hin, verdanke ich Hrn. Prof. Dieterici. Es sei mir gestattet, ihm sowie Hrn. Prof. Kundt hier für die Unterstützung, die sie mir vielfach bei meinen Untersuchungen zu Theil werden liessen, den verbindlichsten Dank auszusprechen.

Nach Abschluss meiner Beobachtungen veröffentlichte Staub¹⁾ seine Untersuchungen über Lösungswärmen von drei Salzen nach der Eiscalorimetermethode.

Die Ausführung meiner Versuche geschah mittelst eines Eiscalorimeters, das im allgemeinen die von Bunsen angegebene Form hatte, dessen Abmessungen jedoch möglichst vergrößert wurden. Das innere Glasgefäss *A* zur Aufnahme der Salzlösung hatte einen lichten Durchmesser von 2,5 cm und

1) G. Staub, Inaug.-Diss., Zürich 1890.

war etwa 22 cm tief in den äusseren Glaszylinder *B* von 6 cm Weite eingeschmolzen.

Das nach Bunsen vorgerichtete Calorimeter wurde nach der verbesserten Methode von Schuller und Wartha¹⁾ in ein Glasgefäss mit destillirtem Wasser gestellt, das vorher an den Wänden des Gefässes zum Gefrieren gebracht worden war und mit zerkleinertem, aus destillirtem Wasser hergestelltem Eise überschüttet wurde. Ein gut schliessender Zinkdeckel schützte das Ganze vor fremden Beimischungen.

Das Glasgefäss mit dem destillirten Wasser befand sich in einem Zinkkasten und war von allen Seiten sorgfältig mit Eis bepackt. Zur Erhaltung einer möglichst constanten und niedrigen äusseren Temperatur wurde der soweit fertiggestellte Messapparat in einem Eisspinde untergebracht.

In den dünnen, mit Quecksilber gefüllten Schenkel des Glaszylinders *B* wurde mittelst eines guten Schliffs eine zweimal rechtwinklig gebogene Glasröhre *a* fest eingefügt, deren anderes, freies Ende eine Saugspitze mit birnförmiger Erweiterung bildete und in ein enges Glasgefäss mit Quecksilber tauchte.

Durch halbstündliches Wechseln und Wägen unter die Saugspitze gesetzter Quecksilberfläschchen ergab sich, dass nach einiger Zeit die Bewegung des Quecksilbers in der Röhre *a* stationär geworden war; es wurden halbstündlich 9,8—11,1 mgr Quecksilber eingesogen. Es fand also ein gleichmässiges, schwaches Abthauen des Eismantels im Calorimeter statt. Um dasselbe möglichst zu verringern, wurde die Saugspitze tiefer gelegt, und dadurch das Einsaugen von Quecksilber auf halbstündlich 4 mg herabgesetzt.

Die Versuche wurden in folgender Weise ausgeführt: Eine gewogene Quantität reinen Wassers wurde nahezu auf 0° abgekühlt und in das vorher gut gereinigte und getrocknete Glasgefäss *A* gebracht. Hierauf wurde an einem dünnen Seidenfaden ein Gläschen mit einer bestimmten Menge des zu lösenden Salzes in das Gefäss *A* und zum Theil in das darin befindliche Wasser hinabgesenkt. Der Seidenfaden sowie ein Rührer wurden durch 2 Pfropfen, mit denen *A* und die darüber

1) Schuller u. Wartha, Wied. Ann. 2. p. 359. 1877.

befindliche Oeffnung im Zinckdeckel verschlossen wurden, hindurchgeführt und festgeklemmt. Mit dem Lösen des Salzes im Wasser wurde solange gewartet, bis beides sowie Gläschen und Rührer die Temperatur 0° angenommen hatten, was meist schon nach einer Stunde der Fall war. Sobald der Temperatureausgleich im Innern des Calorimeters stattgefunden hatte, wurde mittelst des Rührers das Gläschen mit dem Salz ins Wasser hinabgedrückt und das Lösen und gleichmässige Vertheilen des Salzes im Wasser durch Umrühren mit dem Rührer und Heben und Senken des Gläschens am Seidenfaden beschleunigt. Gewöhnlich war schon nach 20—30 Minuten das Lösen vollendet, und der Wärmeaustausch im Calorimeter erfolgt.

Das Gewicht des als Lösungsmittel benutzten Wassers wurde auf 0,1 g genau bestimmt; nur bei den concentrirteren Lösungen war eine sorgfältigere Bestimmung erforderlich.

Die acht untersuchten Salze wurden vor dem Gebrauch pulverisirt und im Trockenkasten eine halbe Stunde auf 125° erhitzt mit Ausnahme von $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$, welches zwischen Fließpapier getrocknet wurde.

Als Rührer diente ein Glasfaden von etwa 1 mm Durchmesser, an dessen einem Ende ein kreisrundes Platinblech von 0,8 cm Radius senkrecht zur Axe des Glasfadens befestigt war. Das Rühren geschah immer in möglichst gleicher Weise. Die dadurch dem Calorimeter zugeführte Wärme wurde durch besondere Versuche gemessen und bedingte für die einzelnen Messungen eine Correction von 2—10 mg Quecksilber.

Bei den concentrirteren Lösungen wurde die Lösungswärme nicht direct gemessen, sondern die beim Verdünnen der betreffenden Lösung auftretende Wärmetönung, und aus ihr und der Lösungswärme der verdünnten Lösung die der concentrirteren berechnet. Es geschah deshalb, weil einerseits bei nahezu gesättigten Lösungen das vollständige Auflösen des Salzes nur sehr langsam erfolgt und andererseits durch die bedeutende Kälteentwicklung der Eismantel um Δ zu sehr verstärkt worden wäre. Durch vergleichende Versuche zeigte es sich überdies, dass die so berechnete Lösungswärme mit der direct gemessenen gut übereinstimmte.

Die Ausführung der Versuche geschah in derselben Weise

wie h
im G
centra
sollte.

I
messe
von g
nach
oder
perat
von m
 0° W
Calori
mante
gebra
und
Saug
Gewic
umge
und a
ziehun
geben
Wart
als W
d. h.
erford
men,
Calori

I
den f
Wärm
worde

1
2
3

wie bei den Lösungswärmen, nur dass an Stelle des Salzes im Gläschen eine gewogene Menge Salzlösung von der Concentration trat, für die die Lösungswärme bestimmt werden sollte.

Das was wir als Lösungswärme bezeichnen und allein messen können, ist die Wärmemenge, welche Salz und Wasser von gleicher Temperatur während des Lösungsprocesses oder nach demselben von den sie umgebenden Körpern aufnehmen oder an sie abgeben müssen, damit die Lösung dieselbe Temperatur besitze wie vorher Salz und Wasser. Bei den acht von mir untersuchten Salzen wird zum Lösen in Wasser bei 0° Wärme verbraucht. Den durch den Lösungsprocess im Calorimeter eintretenden Wärmeverbrauch liefert die am Eismantel befindliche Wasserschicht, indem sie zum Gefrieren gebracht wird. Als Eis nimmt sie einen grösseren Raum ein und treibt eine entsprechende Quecksilbermenge durch die Saugspitze in das untergesetzte Quecksilberfläschchen. Das Gewicht des ausgeflossenen Quecksilbers gibt uns das in Eis umgesetzte Wasserquantum, bez. die dadurch frei gewordene und an die Lösung abgegebene Wärmemenge. Ueber die Beziehung zwischen ihr und der ausgestossenen Quecksilbermenge geben uns die Beobachtungen von Bunsen¹⁾, Schuller und Wartha²⁾ und Velten³⁾ genauen Aufschluss. Nimmt man als Wärmeeinheit die sogenannte mittlere Gramm-Calorie an, d. h. den hundertsten Theil derjenigen Wärmemenge, welche erforderlich ist, um 1 g Wasser von 0° auf 100° zu erwärmen, so entspricht der Zufuhr einer Wärmeeinheit an das Calorimeter ein Einsaugen von

15,41 mg Hg nach Bunsen,

15,44 „ Hg „ Schuller u. Wartha,

15,47 „ Hg „ Velten.

Der Mittelwerth aus diesen Zahlen 15,44 mg Hg ist bei den folgenden Berechnungen der Lösungswärme als die einer Wärmeeinheit entsprechende Quecksilbermenge angenommen worden.

1) Bunsen, Pogg. Ann. **141**. p. 1. 1870.

2) Schuller u. Wartha, Wied. Ann. **2**. p. 359. 1877.

3) Velten, Wied. Ann. **21**. p. 13. 1884.

In den folgenden Tabellen I—V sind die Beobachtungsergebnisse zusammengestellt und zwar in I und III die Einzelbeobachtungen für NaCl, in II und IV für die übrigen Salze die Mittelwerthe aus je zwei bis vier Einzelbeobachtungen.

Es sei in Tabelle I und II:

w das Gewicht des zur Lösung des Salzes benutzten Wassers;

s das Gewicht des gelösten Salzes;

n der Salzgehalt der Lösung in Gramm-Aequivalenten im Liter Wasser; das zur Berechnung von $n = \frac{1000 \cdot s}{m \cdot w}$ benutzte Aequivalentgewicht m ist neben der chemischen Formel des betreffenden Salzes angegeben;

Hg die beim Lösen des Salzes ausgeflossene Quecksilbermenge mit Einschluss der anzubringenden Correctionen;

q die Hg entsprechende Wärmemenge in mittleren Gramm-Calorien;

L die auf 1 g Salz berechnete Wärmemenge, die sogenannte Lösungswärme.

Die Tabellen III und IV enthalten die beim Verdünnen einer Lösung beobachteten Wärmeabsorptionen und die daraus berechneten Lösungswärmen.

s und q behalten die frühere Bedeutung;

w_1 sei die Wassermenge, in der s vor dem Hineinbringen ins Calorimeter gelöst wurde;

w_2 diejenige, mit der die Lösung im Calorimeter verdünnt wurde;

$$n_1 = \frac{1000 \cdot s}{m \cdot w_1}, \quad n_2 = \frac{1000 \cdot s}{m (w_1 + w_2)};$$

Hg die beim Verdünnen der Lösung ausgeflossene Quecksilbermenge, einschliesslich der anzubringenden Correctionen;

$$V = \frac{q}{s};$$

L_1 die zu n_1 gehörige, gesuchte Lösungswärme;

L_2 die dem Normalgehalt n_2 entsprechende, aus Tabelle I—II entnommene Lösungswärme.

Tabelle V gibt eine Zusammenstellung aller beobachteten Lösungswärmen bezogen auf 1 g Salz.

Tabelle I.

Na Cl, $m = 58,5$.

w	s	n	Hg	q	L
g	g		mg		
70,0	0,2567	0,0627	128,8	8,34	32,5
70,0	0,2550	0,0623	131,1	8,49	33,3
70,0	0,2558	0,0625	128,6	8,33	32,6
70,0	0,2557	0,0624	133,9	8,67	33,9
M = 0,0625			M = 33,07		
70,0	0,5117	0,1250	261,3	16,93	33,08
70,0	0,5123	0,1251	264,9	17,16	33,49
70,0	0,5130	0,1253	263,5	17,07	33,27
70,0	0,5125	0,1252	262,3	17,00	33,18
M = 0,1251			M = 33,25		
70,0	1,023	0,2498	514,3	33,31	32,56
70,0	1,023	0,2498	516,5	33,45	32,70
70,0	1,026	0,2505	517,6	33,53	32,68
70,0	1,023	0,2498	514,6	33,33	32,58
70,0	1,026	0,2505	520,3	33,70	32,85
70,0	1,025	0,2503	512,3	33,18	32,37
M = 0,2501			M = 32,62		
70,0	2,0492	0,5004	963,5	62,40	30,45
70,0	2,049	0,5004	969,7	62,80	30,65
70,0	2,050	0,5006	971,7	62,93	30,70
M = 0,5005			M = 30,60		
50,1	2,928	0,999	1221,9	79,14	27,03
49,7	2,908	1,0003	1217,8	78,87	27,16
49,7	2,907	1,000	1221,4	79,10	27,11
M = 1,000			M = 27,13		
49,7	5,816	2,000	1894,7	122,71	21,10
49,7	5,816	2,000	1890,3	122,43	21,05
49,7	5,814	2,000	1876,2	121,52	20,90
M = 2,000			M = 21,02		
20,4	4,804	4,025	978,1	63,35	13,19
20,7	4,810	3,972	980,6	63,51	13,20
20,6	4,811	3,992	979,8	63,46	13,19
M = 3,996			M = 13,19		

Tabelle II.

w	s	n	Hg	q	L
g	g		mg	cal.	cal.
K Cl $m = 74,6$					
49,7	0,2318	0,0625	256,4	16,60	71,59
49,7	0,4652	0,1254	512,0	33,17	71,29
49,7	0,9295	0,2507	1016,7	65,85	70,84
49,7	1,8597	0,5016	1998,0	129,4	69,58
49,7	3,720	1,003	3845,4	249,05	66,94
20,05	2,985	1,996	2912,2	188,62	63,19

	<i>w</i> g	<i>s</i> g	<i>n</i>	<i>Hg</i> mg	<i>q</i> cal.	<i>L</i> cal.
Na NO₃ <i>m</i> = 84,9						
49,7	0,2642	0,0626	285,2	18,475	69,93	
49,7	0,5275	0,1250	558,2	36,15	68,53	
49,7	1,0561	0,2502	1083,7	70,20	66,46	
25	2,125	1,001	1927,4	124,83	58,74	
K NO₃ <i>m</i> = 100,9						
49,7	0,3168	0,0632	457,5	29,63	93,54	
49,7	0,6330	0,1262	908,8	58,86	92,97	
49,7	1,2663	0,2525	1773,4	114,86	90,11	
49,7	2,533	0,5051	3421,5	221,60	87,49	
$\frac{1}{2}$(Cu SO₄ + 5 H₂ O) <i>m</i> = 124,4						
49,7	0,7738	0,1251	162,5	10,52	13,60	
49,7	1,5465	0,2501	319,7	20,70	13,38	
49,7	3,0959	0,5007	620,3	40,18	12,98	
49,7	6,1922	1,0015	1208,4	78,27	12,64	
$\frac{1}{2}$ K₂ SO₄ <i>m</i> = 87,0						
49,7	0,2102	0,0625	202,6	13,12	48,57	
49,7	0,540	0,125	402,5	26,06	48,26	
49,7	1,0796	0,2497	784,3	50,80	47,06	
49,7	2,160	0,500	1505,6	97,51	45,14	
K J <i>m</i> = 165,6						
49,7	0,5137	0,0624	279,5	18,10	35,24	
49,7	0,0287	0,125	563,2	36,48	35,46	
49,7	2,0567	0,250	1105,9	71,76	34,82	
49,7	4,1144	0,500	2152,2	139,39	33,88	
K Br <i>m</i> = 118,8						
49,7	0,3685	0,0624	277,9	18,00	48,83	
49,7	0,7384	0,1251	556,5	36,05	48,82	
49,7	1,4757	0,250	1110,0	71,90	48,72	
49,7	2,952	0,500	2171,8	140,66	47,64	

Tabelle III.

<i>s</i> g	<i>w</i> ₁ g	<i>w</i> ₂ g	<i>n</i> ₁	<i>n</i> ₂	<i>Hg</i> mg	<i>q</i> cal.	<i>V</i>	<i>L</i> ₂ cal.	<i>L</i> ₁ cal.
1,871	7,993	23,77	4,001	1,007	402,7	26,08	13,94	27,09	13,15
0,880	15,01	45,03	1,002	0,2507	76,1	4,93	5,60	32,61	27,01
2,103	6,100	29,89	5,893	0,999	581,1	37,63	17,89	27,14	9,25
2,803	8,135	39,92	5,890	0,997	776,8	50,31	17,95	27,15	9,20
4,208	12,191	23,96	5,900	1,990	780,4	50,54	12,01	21,08	9,07
5,262	14,987	29,94	6,002	2,002	982,5	63,63	12,09	21,01	8,92
M = 5,921					M = 9,11				

Tabelle IV.

s g	w_1 g	w_2 g	n_1	n_2	Hg mg	q cal.	V	L_2 cal.	L_1 cal.
K Cl									
4,200	15,58	40,62	3,603	1,002	562,0	36,40	8,67	66,95	58,28
Na NO ₃									
0,957	7,515	52,5	1,501	0,1879	184,0	11,92	12,46	67,40	54,94
4,057	12,01	36,0	3,999	1,000	979,5	63,44	15,57	58,75	43,18
4,072	6,006	42,0	7,99	1,000	1472,4	95,36	23,42	58,75	35,33
K NO ₃									
0,764	15,00	45,0	0,505	0,126	64,5	4,18	5,47	92,97	87,50
1,273	12,62	37,4	1,000	0,2526	171,1	11,09	8,71	90,71	82,00
1,656	12,54	52,4	1,309	0,2526	290,8	18,82	11,37	90,71	79,34
$\frac{1}{2}(\text{Cu SO}_4 + 5 \text{ H}_2 \text{O})$									
3,110	10,03	40,0	2,494	0,500	75,9	4,91	1,58	12,98	11,40
4,976	16,02	24,0		1,000	83,1	5,38	1,08	12,64	11,56
$\frac{1}{2} \text{K}_2 \text{SO}_4$									
1,016	11,986	34,75	0,974	0,250	78,3	5,07	4,99	47,06	42,07
1,708	20,04	18,4	0,980	0,511	77,9	5,05	2,95	45,06	42,11
K Br									
0,743	12,50	37,5	0,500	0,125	14,0	0,91	1,23	48,82	47,59
1,484	12,51	37,5	0,998	0,250	61,4	3,98	2,68	48,72	46,04
1,486	6,26	40,6	2,000	0,268	127,4	8,26	5,56	48,94	43,08
1,497	3,15	47,25	3,995	0,250	224,5	14,55	9,72	48,72	39,00
K J									
2,068	12,60	37,55	0,991	0,249	72,80	4,71	2,28	34,82	32,54
1,656	10,00	30,00	1,000	0,250	58,60	3,80	2,30	34,82	32,52
2,069	6,245	43,75	2,001	0,250	157,8	10,22	4,94	34,82	29,88
3,138	9,50	28,45	1,995	0,500	193,8	12,55	4,00	33,88	29,88
2,957	4,463	31,25	4,001	0,500	358,3	23,53	7,96	33,88	25,92
1,646	2,484	37,25	4,001	0,250	220,8	14,30	8,68	34,82	26,14
1,994	1,607	46,60	7,49	0,250	386,1	25,01	12,54	34,82	22,28
3,359	2,704	37,85	7,50	0,500	620,8	40,21	11,97	33,88	21,91
1,427	1,151	33,40	7,48	0,249	222,3	34,76	12,81	34,82	22,01
1,274	12,53	37,5	1,008	0,2528	171,3	11,10	8,72	90,71	81,99
1,272	12,71	37,3	0,992	0,2524	170,9	11,07	8,70	90,71	82,01

M = 1,000

M = 82,00

Tabelle V.

<i>n</i>	NaCl	KCl	NaNO ₃	KNO ₃	$\frac{1}{2}(\text{Cu SO}_4 + 5\text{H}_2\text{O})$	$\frac{1}{2}\text{K}_2\text{SO}_4$	KJ	KBr
0,0625	33,07	71,59	69,98	93,55	—	48,57	35,24	48,83
0,125	33,25	71,29	68,53	92,99	13,60	48,26	35,46	48,82
0,25	32,62	70,84	66,46	90,75	13,38	47,06	34,82	48,72
0,5	30,60	69,59	—	87,55	12,98	45,14	33,88	47,62
0,977	—	—	—	—	—	42,09	—	—
1,0	27,13	66,95	58,75	82,00	12,64	—	32,52	46,04
1,3	—	—	—	79,42	—	—	—	—
1,5	—	—	54,95	—	—	—	—	—
2,0	21,02	63,18	—	—	—	—	29,88	43,06
2,5	—	—	—	—	11,48	—	—	—
3,6	—	58,29	—	—	—	—	—	—
4,0	13,18	—	43,18	—	—	—	26,03	38,99
6,0	9,00	—	—	—	—	—	—	—
7,5	—	—	—	—	—	—	22,06	—
8,0	—	35,31	—	—	—	—	—	—

Die Fehlergrenze der angeführten Lösungswärmen lässt sich schwer bestimmen, weil hierbei eine ganze Reihe, wenn auch meist geringer Fehlerquellen in Betracht kommen, wie die Bestimmung der Constanz des Calorimeters und der durch das Rühren bedingten Correction, Ungleichmässigkeiten in der Beschaffenheit des Salzes, besonders hinsichtlich der Trockenheit, Ungenauigkeiten beim Wägen des Quecksilberfläschchens und von Wasser und Salz. Die dadurch entstehenden Fehler sind mehr oder weniger, zum Theil auch gar nicht von der gelösten Salzmenge abhängig. Die in der gemessenen Wärmermenge q auftretenden constanten und langsamer als die gelöste Salzmenge s anwachsenden Fehler werden $L = q/s$ um so mehr beeinflussen, je kleiner s ist, Fehler in q aber, die s proportional sind, werden in L für jede Concentration als constante Fehler auftreten. L wird also um so ungenauer sein, je verdünnter die Lösung ist.

Abgesehen von etwaigen einseitigen Beobachtungsfehlern kann man ein annähernd richtiges Urtheil über die Grösse der möglichen Fehler der in Tabelle V gegebenen L dadurch gewinnen, dass man sie mit den ursprünglichen L vergleicht, aus denen sie als Mittelwerthe bestimmt sind. Die hierbei auftretenden Differenzen zeigen, dass im allgemeinen für mittlere und stärkere Concentrationen die Unsicherheit nahezu gleich gross ist, aber kaum zwei Einheiten der ersten Deci-

malen überschreiten wird, dass dagegen bei verdünnteren Lösungen von $n = 0,25$ an die Unsicherheit erheblich wächst und wohl auch 0,5 Calorien betragen kann.

Die folgende Tabelle VI enthält eine Zusammenstellung der von mir beobachteten Lösungswärmen mit denen anderer Beobachter.

Winkelmann bestimmte Lösungswärmen zwischen 0° und 60° und berechnete aus ihnen die Lösungswärmen für $t = 0^{\circ}$ nach der oben erwähnten Person'schen Formel. Ihre Abhängigkeit von der Concentration stellte er durch Interpolationsformeln dar. Aus diesen berechnete ich die Lösungswärmen in Tabelle VI.

Die von Thomsen bei Zimmertemperatur gemessenen Lösungswärmen rechnete ich nach der Person'schen Formel auf solche bei 0° um. Für das in ihr vorkommende k , die spezifische Wärme der Lösung, benutzte ich, die von Thomsen selbst gegebenen Werthe.

Von Hrn. Staub wurden die Lösungswärmen mit einem Eiscalorimeter gemessen. Die Abhängigkeit derselben von der Concentration geben je 2 Versuchsreihen. Aus jeder von beiden berechnete ich durch Interpolation die gesuchten Lösungswärmen und multiplicirte das Mittel aus je 2 zusammengehörigen Werthen mit $15,261 : 15,44 = 0,9884$, dem durch Quecksilbergewicht gegebenen Verhältniss der von ihm und mir gewählten Wärmeeinheiten.

Tabelle VI.

	n	Scholz	Winkelmann	Differenz
NaCl	0,5	30,60	27,31	3,29
	1	27,13	23,71	3,42
	2	21,02	19,79	1,23
	4	13,18	13,12	0,06
	6	9,00	8,62	0,38
KCl	0,5	69,59	66,68	2,91
	1	66,95	63,88	3,07
	2	63,15	60,47	2,68
	3,6	58,29	56,41	1,88
NaNO ₃	1	58,75	58,22	0,53
	1,5	54,95	55,13	— 0,18
	4	43,18	43,42	— 0,24
	8	35,31	34,84	0,47

	<i>n</i>	Scholz	Winkelmann	Differenz
KN ₃ O	0,25	90,75	90,54	0,21
	0,5	87,55	85,19	2,36
	1	82,00	81,51	0,49
	1,3	79,42	79,30	0,12
	<i>n</i>	Scholz	Thomsen	Differenz
NaCl	0,277	32,45	30,86	1,59
KCl	0,277	70,55	71,24	— 0,69
NaNO ₃	0,277	66,02	65,93	0,09
KNO ₃	0,277	90,52	93,22	— 2,70
NJ	0,277	34,72	35,02	— 0,30
KBr	0,277	48,54	48,64	— 0,10
	<i>n</i>	Scholz	Staub	Differenz
NaCl	0,5	30,60	27,48	3,12
	1	27,13	24,37	2,76
	2	21,02	19,58	1,44
	4	13,18	13,07	0,11
	6	9,00	8,18	0,82
KNO ₃	0,25	90,75	89,31	1,44
	0,5	87,55	84,20	3,35
	1	82,00	78,90	3,10
	1,3	79,42	74,92	4,50
$\frac{1}{2}$ K ₂ SO ₄	0,154	48,02	48,02	0
	0,25	47,06	46,22	0,84
	0,5	45,18	41,91	3,27
	0,958	42,19	36,73	5,46

Diese Zusammenstellung von Lösungswärmen weist eine nur mangelhafte Uebereinstimmung auf. Die Differenzen sind oft ganz erheblich grösser als sie nach den beiderseitig gegebenen Beobachtungsfehlern auch im ungünstigsten Falle sein dürften.

Für die Unterschiede mit den von Thomsen und Winkelmann erhaltenen Lösungswärmen liesse sich wohl in der vollständigen Verschiedenheit der angewandten Methoden und der Unsicherheit und Unbestimmtheit der zu Grunde gelegten Wärmeinheit eine Erklärung finden. Denn nach der von Winkelmann und Thomsen angewandten Mischungsmethode werden nur die durch das Lösen des Salzes hervorgerufenen Temperaturerniedrigungen bestimmt und aus ihnen mit Hilfe einer Reihe bisher noch nicht genau genug bestimmter physikalischer Constanten die verbrauchten Warmemengen und daraus erst die

Lösung
Lösung
bestimm
schen C

Di
cipien
Wärme
sie sich

Ist
hängig
schen C
Salz u
Wärme
specifis
und t°

Zu
const
Unsiche
allgeme

i_1 und
ersetzt
p g W
Temper
Wärme
deuten.
Lösung
der so
wird z
muss r
sers al
stimmt
gerade
mit de

Lösungswärmen für $t = 0^\circ$ berechnet. Diese Berechnung von Lösungswärmen für $t = 0^\circ$ aus den bei höheren Temperaturen bestimmten, geschieht mittelst der oben erwähnten Person'schen Gleichung:

$$\Delta = \lambda + \left(\frac{c+p}{1+p} - k \right) (p+1)t.$$

Die Herleitung derselben aus thermodynamischen Principien geschieht unter der Voraussetzung, dass die spezifische Wärme des Wassers constant ist. Es ist jedoch sicher, dass sie sich mit der Temperatur ändert.

Ist nun die spezifische Wärme des Wassers merklich abhängig von der Temperatur, so ist $(c+p)t$ in der Person'schen Gleichung etwa durch $(c+\gamma p)t$ zu ersetzen, denn 1 g Salz und p g Wasser geben bei Abkühlung von t° auf 0° die Wärmemenge ct und γpt ab, worin c und γ die mittleren spezifischen Wärmen des Salzes und des Wassers zwischen 0° und t° in einer festen Einheit bedeuten.

Zu der Ungenauigkeit, die man dadurch begeht, dass man γ constant und $= 1$ setzt, tritt noch bei Winkelmann eine Unsicherheit in der Berechnung von k . Es werden in der allgemeinen Person'schen Gleichung:

$$\lambda_1 - \lambda_2 = \left(\frac{c+p}{1+p} - k \right) (1+p)(t_2 - t_1)$$

λ_1 und λ_2 durch ihre Werthe $k_1 \alpha_1 (p+1)$ und $k_2 \alpha_2 (p+1)$ ersetzt, wo α_1 und α_2 die beim Lösen von 1 g Salz in p g Wasser von der Temperatur t_1 bez. t_2 eingetretenen Temperaturerniedrigungen, k_1 und k_2 die mittleren spezifischen Wärmen der Lösung im Temperaturintervall α_1 bez. α_2 bedeuten. k_1 , k_2 und k , die mittlere spezifische Wärme der Lösung zwischen t_1 und t_2 , werden einander gleichgesetzt und der so aus der obigen Gleichung erhaltene Näherungswerth für k wird zur Berechnung von λ und Δ benutzt. Jedenfalls aber muss man k ebensowohl, wie die spezifische Wärme des Wassers als abhängig von t ansehen. Für NaNO_3 -Lösungen bestimmt auch Winkelmann k als lineare Function von t und gerade bei diesem Satze findet die beste Uebereinstimmung mit den von mir beobachteten Lösungswärmen statt.

Da $(c + p)/(p + 1)$ und k besonders bei verdünnten Lösungen nur sehr wenig von einander verschieden sind, so wird schon ein kleiner Fehler, veranlasst durch die Annahme der Constanz für die spezifische Wärme von Wasser und Lösung, in einem der beiden Bestandtheile, die in der Gleichung für A vorkommende Differenz $(c + p)/(p + 1) - k$ und somit auch A selbst sehr ungünstig beeinflussen, sodass die Differenzen zwischen den von Winkelmann und mir beobachteten Lösungswärmen hauptsächlich dadurch zu erklären sein dürften.

Die Gleichung

$$A = \lambda + \left(\frac{c + p}{1 + p} - k \right) (p + 1) t$$

bleibt selbstverständlich streng gültig, sobald man in einem einzelnen Falle die mittlere spezifische Wärme zwischen 0° und t° als Wärmeeinheit wählt und A , λ , c und k entsprechend bestimmt.

Die von Thomsen in der Nähe von 18° für $n = 0,277 \dots$ beobachteten und von mir mittelst der Person'schen Formel für $t = 0^\circ$ umgerechneten Lösungswärmen stimmen besser mit meinen Beobachtungen überein. Die Abweichungen liegen fast gleichmässig nach beiden Seiten hin, auch dann noch, wenn man die von Thomsen benutzte Wärmeeinheit um etwa 1 Proc. kleiner annimmt als die mittlere Calorie zwischen 0° und 100° und dementsprechend die Thomsen'schen Lösungswärmen zum Vergleich mit meinen Werthen vermindern würde.

Am grössten sind die Abweichungen zwischen den von Hrn. Staub und mir beobachteten Lösungswärmen, trotzdem die Beobachtungsmethode dem Princip nach in beiden Fällen dieselbe war und die beiderseits zu Grunde gelegten Wärmeeinheiten in einem genau angebbaren Verhältnis zu einander stehen und infolge dessen einen strengen Vergleich ermöglichen. Die Differenzen sind hier so gross, dass man jedenfalls auf einer Seite ganz erhebliche einseitige Beobachtungsfehler annehmen muss.

In Bezug auf die theoretischen Folgerungen, welche aus den mitgetheilten Beobachtungen fliessen, verweise ich auf die folgende Arbeit.

Berlin, Physik. Institut, 1891.

II. T

1.

schlies
meiner
welche
Einfluss
Salze,
spannu

E

KBr u

der au

Gesetz

die Lö

der Pr

erster

dem S

zunahr

E

fürten

hältnis

jeniger

densel

zuerst

Tempe

Allerd

grosse

schien

dem v

zog ei

sich;

hoffu

wärme

1.

II. *Theorie der Lösungswärme und des osmotischen Drucks; von C. Dieterici.*

1. Die auf den folgenden Seiten enthaltenen Betrachtungen schliessen sich unmittelbar an diejenigen an, welche ich in meiner letzten Arbeit ¹⁾ mitgetheilt habe. Durch eine Methode, welche gestattete, sehr kleine Drucke zu messen, war dort der Einfluss untersucht, welchen gegebene Mengen verschiedener Salze, wenn sie in Wasser aufgelöst sind, auf die Dampfspannung dieses bei 0° ausüben.

Es hatte sich ergeben, dass bei den Lösungen von KCl, KBr und KJ die Dampfspannungsverminderungen proportional der aufgelösten Salzmenge, also nach dem Wüllner'schen Gesetze proportional der Concentration der Salzlösung waren, die Lösungen von NaCl und NaNO₃ in Wasser, zeigten von der Proportionalität Abweichungen, in dem Sinne, dass bei dem ersteren Salz die Dampfspannungsverminderung mit zunehmendem Salzgehalte stärker, bei dem letzteren Salze schwächer zunahm, als nach dem Wüllner'schen Gesetze zu erwarten war.

Ein Vergleich, mit den von Tammann bei 100° ausgeführten Beobachtungen, führte zu dem Resultat, dass das Verhältniss $p_w : p_s$ der Dampfspannung des reinen Wassers zu derjenigen einer wässrigen Salzlösung vom Salzgehalte s bei 100° denselben Werth hatte, wie bei 0°, dass also das von v. Babo zuerst ausgesprochene Gesetz, dass dieses Verhältniss von der Temperatur unabhängig sei, den Beobachtungen entspricht. Allerdings zeigten sich Abweichungen bei den Lösungen von grossem Salzgehalte, die schwächer concentrirten Lösungen schienen jedoch innerhalb der sehr kleinen Beobachtungsfehler dem v. Babo'schen Gesetze zu gehorchen. Dieses Ergebniss zog einen Widerspruch zwischen Theorie und Erfahrung nach sich; denn aus den theoretischen Ueberlegungen, welche Kirchhoff und v. Helmholtz zu einer Beziehung zwischen der Lösungswärme eines Salzes und seiner Dampfspannungsverminderung

1) C. Dieterici, Wied. Ann. 42. p. 513. 1891.

geführt haben, folgte, dass, wenn das v. Babo'sche Gesetz gültig ist, die Lösungswärme eines Salzes unabhängig von der Concentration sein müsse, eine Folgerung, welche den Beobachtungen über die Lösungswärmen widersprach. Ich glaubte deshalb die Gültigkeit der Kirchhoff-von Helmholtz'schen Gleichungen selbst in Zweifel ziehen zu müssen. Nachdem ich aber neue zuverlässige Beobachtungen über die Lösungswärmen einiger Salze in Wasser bei 0° erhalten habe und mich ihrer Berechnung zuwenden konnte, habe ich erkannt, dass meine Zweifel nicht berechtigt waren.

Im Folgenden führe ich zuerst im Anschluss an die von Hrn. R. Scholz ausgeführten Beobachtungen über die Lösungswärmen einiger Salze in Wasser von 0° die Berechnung dieser Grössen nach dem Vorgange von Kirchhoff aus. Dieselbe lässt erkennen, dass die theoretische Gleichung richtig ist, das von Babo'sche Gesetz jedoch nicht mit der Schärfe beobachtet ist und auch wohl in absehbarer Zeit nicht sicher beobachtet werden kann, um einen scharfen Vergleich der Theorie mit den Beobachtungen zuzulassen. Nach diesem Resultat liegt der Gedanke nahe, ob es nicht möglich ist, auf einem anderen Wege, durch die Theorie des osmotischen Druckes einen Ausdruck für die Lösungswärme abzuleiten, welcher leichter mit der Erfahrung verglichen werden kann. Wenn sich dieser Gedanke auch nicht durchführen lässt, so ergibt sich doch eine strenge Ableitung der Theorie des osmotischen Druckes, welche ich im Hinblick auf die Wichtigkeit derselben der Mittheilung werth erachte.

2. Die Lösungswärme einer gegebenen Salzmenge s in 1 g des Lösungsmittels, in unserem speciellen Falle Wasser von 0° , lässt sich am einfachsten darstellen, als die Differenz der Verdampfungswärme q_{ω} von 1 g Wasser bei 0° und derjenigen q_s von $(1 + s)$ g der Salzlösung von der Concentration $h_s = s:1$. Es ist also, wie auch die Anschauung sofort zeigt:

$$(1) \quad l_s = q_{\omega} - q_s$$

und wir bemerken, dass, wenn wir zugeführten Wärmemengen das negative Vorzeichen geben, sowohl q_{ω} wie q_s negative Grössen sind und l_s negativ wird, wenn der absolute Werth von q_{ω} grösser als der von q_s ist.

Im Folgenden ist von den Vorzeichen abgesehen.

Für die Verdampfungswärme einer jeder Flüssigkeit, deren Dampfspannung während der Verdampfung constant bleibt, gilt die bekannte Gleichung der mechanischen Wärmetheorie, welche wir für Wasser — Index ω — schreiben:

$$J \cdot q_{\omega} = v_{\omega} \vartheta \cdot \frac{dp_{\omega}}{d\vartheta},$$

wobei J das mechanische Aequivalent der Wärme, v_{ω} das spezifische Volumen des bei ϑ gesättigten Wasserdampfes bezeichnet und das spezifische Volumen der Flüssigkeit gegen dasjenige des Dampfes vernachlässigt ist.

Für den bei 0° oder $\vartheta = 273^{\circ}$ gesättigten Wasserdampf gilt nach meinen früheren Untersuchungen das Mariotte-Gay-Lussac'sche Gesetz; also die Gleichung:

$$p_{\omega} \cdot v_{\omega} = R \vartheta,$$

wobei R die Gasconstante für 1 g Wasserdampf ist. Unter Benutzung dieser Gleichung wird:

$$(2) \quad J \cdot q_{\omega} = R \vartheta^2 \cdot \frac{1}{p_{\omega}} \cdot \frac{dp_{\omega}}{d\vartheta} = R \vartheta^2 \cdot \frac{d}{d\vartheta} \log p_{\omega}.$$

Eine ganz ähnliche Gleichung gilt für die Verdampfungswärme einer concentrirten Salzlösung, welche auf 1 g Wasser S g Salz enthält, denn bei ihrer Verdampfung bleibt die Dampfspannung constant. Beziehen wir auf diesen den Index c , so ist die Verdampfungswärme von $(1 + S)$ g einer concentrirten Salzlösung:

$$(2a) \quad J \cdot q_c = R \vartheta^2 \cdot \frac{d}{p_c} \cdot \frac{dp_c}{d\vartheta} = R \vartheta^2 \cdot \frac{d}{d\vartheta} \log p_c.$$

Bei einer nicht concentrirten Salzlösung von der Concentration $h_s = s : 1$ trifft die Bedingung, dass die Dampfspannung während der Verdampfung constant sein soll, nicht zu, vielmehr ändert sich die Concentration und damit die Dampfspannung in dem Maasse, als der Lösung Wasser entzogen wird, von dem ursprünglichen Werthe p_s zunächst bis zum Werthe p_c ; dieser tritt ein, wenn die in der Lösung noch vorhandene Wassermasse m_c gerade genügt, um mit der in ihr enthaltenen Salzmenge s eine concentrirte Lösung zu bilden. Schreitet die Verdampfung weiter fort, so bleibt bis zur Trockne

hin p_c constant. Bezeichnen wir mit x die veränderliche Wassermasse, welche den $(1 + s)$ g der Salzlösung entzogen ist, so können wir also setzen:

$$J \cdot \varphi_s = R \vartheta^2 \cdot \int_0^1 \frac{d}{d\vartheta} \log p \cdot dx$$

und hierin ist p als Function von x zu betrachten.

Nach dem Gesagten sind zwei Integrationsintervalle zu unterscheiden; in dem ersteren von $x = 0$ bis $x = 1 - m_c$ ändert sich p und also auch $\frac{d}{d\vartheta} \log p$; im zweiten von $x = 1 - m_c$ bis $x = 1$ ist $p = p_c$. Demgemäss wird unter Benutzung von (2a):

$$(2b) \quad J \cdot \varphi_s = R \vartheta^2 \cdot \int_0^{1-m_c} \frac{d}{d\vartheta} \log p \cdot dx + m_c \cdot J \cdot \varphi_c$$

und es ist:

$$\frac{s}{m_c} = \frac{S}{1} \quad m_c = \frac{s}{S}.$$

Führt man die Gleichungen (2), (2a) und (2b) in die Gleichung (1) ein, so erhalten wir für die Lösungswärme von S g Salz in 1 g Wasser zu concentrirter Lösung den Ausdruck:

$$(3a) \quad J \cdot l_c = R \vartheta^2 \cdot \left[\frac{d}{d\vartheta} \log p_\omega - \frac{d}{d\vartheta} \log p_c \right] = R \vartheta^2 \frac{d}{d\vartheta} \log \frac{p_\omega}{p_c}$$

und für die Lösungswärme von s g Salz in 1 g Wasser zu verdünnter Lösung den Ausdruck:

$$(3b) \quad J \cdot l_s = J \cdot \varphi_\omega - m_c \cdot J \cdot \varphi_c - R \vartheta^2 \cdot \int_0^{1-m_c} \frac{d}{d\vartheta} \log p \cdot dx.$$

Duhem hat darauf aufmerksam gemacht, dass p_c in doppelter Weise von ϑ abhängt; denn p_c ist die Dampfspannung der gesättigten Lösung, sie ändert sich einmal direct mit der Temperatur und zweitens dadurch, dass die Sättigung S mit der Temperatur veränderlich ist. Folglich ist:

$$\frac{d}{d\vartheta} \cdot \log p_c = \frac{\partial}{\partial \vartheta} \log p_c + \frac{\partial}{\partial S} \cdot \log p_c \frac{dS}{d\vartheta}$$

und somit:

$$(3c) \quad J \cdot l_c = R \vartheta^2 \cdot \left[\frac{d}{d\vartheta} \cdot \log p_\omega - \frac{\partial}{\partial \vartheta} \log p_c - \frac{\partial}{\partial S} \cdot \log p_c \cdot \frac{dS}{d\vartheta} \right].$$

Unsere bisherige Kenntniss über die Dampfspannungen der Salzlösungen erwiesen die Gültigkeit des von Babo'schen Satzes, also der Gleichung:

$$p_w : p_c = C(\text{unabhängig von } \vartheta)$$

und ebenso für jede beliebige Concentration h :

$$p_w : p_c = f(h),$$

daraus folgt:

$$\frac{\partial}{\partial \vartheta} \log p_c = \frac{d}{d\vartheta} \cdot \log p_w$$

und

$$\frac{d}{d\vartheta} \log p = \frac{d}{d\vartheta} \log p_w.$$

Unter Einführung des von Babo'schen Gesetzes erhalten wir demnach die Gleichungen:

$$(4a) \quad J \cdot l_c = - R \vartheta^2 \cdot \frac{\partial}{\partial S} \log p_c \cdot \frac{dS}{d\vartheta}$$

und

$$(4b) \quad J \cdot l_s = m_c J (\varrho_w - \varrho_c) = m_c \cdot J \cdot l_c.$$

Die erstere dieser Gleichungen zeigt, dass die Lösungswärme eines Salzes zur concentrirten Lösung im allgemeinen nicht Null ist, sondern einen aus der Sättigungsänderung mit der Temperatur und aus der Abhängigkeit der Dampfspannung von der Concentration berechenbaren Werth hat. Die zweite Gleichung besagt, dass die Lösungswärmen zu verdünnten Lösungen dem Salzgehalte proportional, also die Verdünnungswärmen Null sind. Diese Folgerungen, welche auch schon Duhem gezogen hat, können wir im Hinblick auf die Beobachtungen über die Abhängigkeit der Lösungswärmen von der Concentration, nicht annehmen, sondern müssen schliessen, dass, wenn sich auch das von Babo'sche Gesetz nach den in meiner vorigen Arbeit mitgetheilten Beobachtungen soweit als gültig bewiesen hat, dass das Verhältniss der Dampfspannungen selbst als von der Temperatur unabhängig angesehen werden kann, diese Gültigkeit doch nicht auf die Differentialquotienten der Dampfspannung nach der Temperatur erstreckt werden darf.

Die in der Arbeit des Hrn. Scholz ausgeführten Beobachtungen zusammen mit den meinigen über die Dampfspannungen wässriger Salzlösungen bei 0° , setzen uns in den

Stand die Werthe von $dp/d\vartheta$ für jede Concentration zu berechnen und dadurch den Bereich der Gültigkeit des von Babo'schen Gesetzes genau zu fixiren. Der Gang der Berechnung ist kurz folgender: Zunächst berechnen wir nach Gleichung (4a) die Lösungswärmen zu concentrirter Lösung aus meinen Dampfspannungsbeobachtungen, das so berechnete l'_c weicht von dem von Hrn. Scholz beobachteten l_c ab. Nach Gleichung (3c) ist dann:

$$J \cdot (l_c - l'_c) = R\vartheta^2 \left[\frac{d}{d\vartheta} \log p_\omega - \frac{\partial}{\partial \vartheta} \log p_c \right]$$

und da das erste Glied rechts nach meinen früheren Beobachtungen bekannt ist, folgt daraus:

$$\frac{\partial}{\partial \vartheta} \log p_c = \frac{1}{p_c} \cdot \frac{\partial p_c}{\partial \vartheta}$$

und da p_c beobachtet ist, ergibt sich $\partial p_c / \partial \vartheta$. Nun benutzen wir weiter die Gleichung (3b) in der Form:

$$\int_0^{1-m_c} \frac{d}{d\vartheta} \log p \cdot dx = \frac{J}{R\vartheta^2} [\varrho_\omega - (\varrho_c + l_c)]$$

setzen in ihr für jede Concentration die theils von Hrn. Scholz, theils von mir beobachteten Werthe für ϱ_ω , ϱ_c und l_c ein und suchen $d(\log p)/d\vartheta$ als Function der Concentration so zu bestimmen, dass den Beobachtungen genügt wird. Dadurch erhalten wir dann die Werthe für $dp/d\vartheta$ für jede Concentration.

3. In der folgenden Tabelle gebe ich die Lösungswärmen L'_c für 1 g Salz in Wasser von 0° zu concentrirter Lösung nach den Beobachtungen von Hrn. Scholz, unter „Correction“ ist aufgeführt diejenige Wärme, welche der bei der Lösung auftretenden Contractionsarbeit entspricht und welche nach den Beobachtungen von Röntgen und Schneider über die Compressibilitätscoefficienten der Salzlösungen berechnet ist; diese Correction ist im allgemeinen klein und daher die Unsicherheit ihrer Berechnung nicht von Belang. Die so corrigirten Lösungswärmen L_c , welche für 1 g des gelösten Körpers gelten, sind dann in der Spalte l_c umgerechnet auf 1 g des Lösungsmittels.

Tabelle I.

	Concentration der conc. Lösung	L'_c	Correction	L_c	l_c
		cal.		cal.	cal.
K Cl	28,5 g S. auf 100 g aq.	57,50	- 1,51	55,99	15,95
K Br	53,48 " " " 100 " "	38,00	- 0,65	37,35	19,97
K J	127,8 " " " 100 " "	21,70	- 1,08	20,62	26,37
Na NO ₃	70,94 " " " 100 " "	34,50	- 0,90	33,60	23,83
Na Cl	35,52 " " " 100 " "	8,58	- 1,14	7,44	2,64

Die in der letzten Spalte enthaltenen Werthe sind also die durch die Beobachtungen über die Lösungswärmen gegebenen.

In der folgenden Tabelle berechne ich diese nach der Formel (4a), welche wir zur Berechnung schreiben in der Form:

$$l_c = - \frac{R\vartheta^2}{J} \cdot \frac{1}{p_c} \cdot \frac{\partial p_c}{\partial S} \cdot \frac{dS}{d\vartheta}.$$

In derselben ist gemäss meinen früheren Beobachtungen für 1 g Wasser:

$$R = 47,095 \frac{\text{Gramm-Meter}}{\text{Grad Celsius}}.$$

$$J = 432,5 \text{ Gramm-Meter}$$

$$\vartheta = 273 \text{ } ^\circ\text{C}.$$

Die Spalte „Concentration“ gibt in Vielfachen von n , der Concentration der Normallösung, die Concentration im Sättigungspunkte bei 0° ; die Spalte $dS/d\vartheta$ die Aenderung der Löslichkeit mit der Temperatur nach den Landolt-Börnstein'schen Tabellen, also die Gewichtsmenge Salz in Gramm, welche 1 g Wasser bei 1° mehr löst als bei 0° ; p_c ist die Dampfspannung der concentrirten Salzlösung bei 0° in Millimetern Hg gemäss meinen Beobachtungen; $\partial p_c/\partial S$ ist die Aenderung der Dampfspannung in Millimetern Hg, wenn die von 1 g Wasser gelöste Salzmenge um 1 g steigt, im Punkte der Sättigung, berechnet aus meinen Beobachtungen über die Aenderung der Dampfspannung mit der Concentration. l_c „berechnet“ enthält das Resultat der durch Formel (4a) angegebenen Rechnungsoperationen, zum Vergleich sind unter l_c „beobachtet“ die aus der vorigen Tabelle entnommenen Werthe daneben gestellt. Ihre Differenz dient zur weiteren Berechnung nach (3c) indem nach meinen früheren Beobachtungen $q_w = 596,8 \text{ cal.}$ oder $1/p_w \cdot dp_w/d\vartheta = 0,07354 (^\circ\text{C.})^{-1}$ $p_w = 4,62 \text{ mm Hg}$ gesetzt ist.

Die Spalte $1/p_c \cdot \partial p_c / \partial \vartheta$ enthält das Resultat der Rechnung, aus ihr ergibt sich $\partial p_c / \partial \vartheta$ in mm Hg/ $^{\circ}$ C. Die zweite Spalte $\partial p_c / \partial \vartheta$ enthält zum Vergleich denselben Werth, berechnet nach dem von Babo'schen Gesetze, also nach der Gleichung:

$$\frac{\partial p_c}{\partial \vartheta} : \frac{dp_{\omega}}{d\vartheta} = p_c : p_{\omega}.$$

Tabelle II.

	Concen- tration	$\frac{dS}{d\vartheta}$	p_c	$\frac{\partial p_c}{\partial S}$	l_c ber.	l_c beob.	$\frac{1}{p_c} \cdot \frac{\partial p_c}{d\vartheta}$	$\frac{\partial p_c}{\partial \vartheta}$	$\frac{\partial p_c}{\partial \vartheta}$ n. v. Babo
	n				cal.	cal.			
K Cl	3,88	0,00350	4,088	- 1,7584	12,23	15,95	0,07308	0,2984	0,3008
K Br	4,50	0,00556	3,968	- 1,1597	13,19	19,97	0,07269	0,2885	0,2918
K J	7,717	0,00890	3,443	- 0,8736	17,09	26,37	0,07238	0,2493	0,2532
Na NO ₃	8,356	0,00763	3,709	- 1,260	21,04	23,84	0,07318	0,2715	0,2728
Na Cl	6,072	0,00025	3,490	- 3,829	2,23	2,64	0,07347	0,2565	0,2567

Ein Vergleich der beiden letzten Spalten dieser Tabelle zeigt, dass eine ausserordentlich kleine Abweichung vom von Babo'schen Gesetze genügt, um die beträchtlichen Lösungswärmen berechnen zu lassen, weil dieselbe mit dem grossen Factor $R\vartheta^2$ multiplicirt wird; diese Abweichung ist so klein, dass sie sich aus directen Dampfspannungsbeobachtungen bei verschiedenen Temperaturen nie wird sicher berechnen lassen, selbst wenn man ein so weites Temperaturinterwall zu Hülfe nimmt, wie es Tammann's bei 100° und meine bei 0° ausgeführten Beobachtungen zulassen, zumal aus der Veränderung der Lösungswärmen mit der Temperatur geschlossen werden muss, dass auch jene Abweichung von der Temperatur abhängt und auch sein Vorzeichen ändern kann.

Die weitere Berechnung auf Grund der Beobachtungen über die Lösungswärmen zu verdünnten Lösungen, ergibt, dass, wenn man sucht für ein jedes Salz $1/p \cdot dp/d\vartheta$ als Function der Concentration h oder besser der „relativen“ Concentration $5 : 8h : H$ darzustellen, es nicht genügt, eine lineare Abhängigkeit anzunehmen. Genügende Uebereinstimmung mit den Beobachtungen lässt sich nur erzielen, indem man setzt:

$$(5) \quad \frac{d}{d\vartheta} \log p = \frac{1}{p} \cdot \frac{dp}{d\vartheta} = \frac{1}{p_{\omega}} \cdot \frac{dp_{\omega}}{d\vartheta} \left[1 - \alpha \left(\frac{h}{H} \right) - \beta \cdot \left(\frac{h}{H} \right)^2 \right].$$

Die Berechnung der Constanten ergab folgende Werthe:

	α	β
K Cl	0,000444	0,005946
K Br	- 0,001797	+ 0,01349
K J	0,01095	0,004955
Na NO ₃	0,02391	- 0,01888
Na Cl	0,02787	- 0,02678

$$\frac{1}{p_{\omega}} \cdot \frac{dp_{\omega}}{d\vartheta} = 0,07354 \frac{\text{Zahl}}{^{\circ}\text{C.}}$$

Durch Einführung dieser Constanten in die vorher angeführte Gleichung für $1/p \cdot dp/d\vartheta$ ist die Abweichung dieses Ausdruckes von der Constanz oder die Unsicherheit des Babo'schen Gesetzes mit einer solchen Schärfe dargestellt, dass man die Verdampfungswärme q_s einer Salzlösung nach Gleichung (2b) mit einer Unsicherheit von höchstens 1:3000 berechnen kann, meistens mit einem noch geringeren Fehler. Trotzdem fällt dieser Fehler ins Gewicht für die Differenz $q_{\omega} - q_s$, welche die Lösungswärme darstellt. Der allgemeine Charakter der Abhängigkeit des Ausdruckes $1/p \cdot dp/d\vartheta$ von der Concentration ist derjenige, dass für sehr kleine Concentrationen der Ausdruck fast völlig constant gleich dem für reines Wasser geltenden Werthe ist, mit wachsender Concentration aber mehr und mehr abweicht, bis er bei gesättigter Lösung den für diese geltenden Werth, den wir vorher für die angeführten Salze berechnet haben, erreicht. Dem entsprechend sind für sehr verdünnte Lösungen die Verdünnungswärmen nahezu Null und nehmen erst mit zunehmender Concentration grössere Werthe an. Die Grenze für das Verschwinden der Verdünnungswärmen hängt offenbar nur von der Genauigkeit unseres wärmemessenden Apparates ab. Bei Anwendung des Eiscalorimeters konnte in der vorstehenden Arbeit bei allen Salzlösungen noch Verdünnungswärmen bis zur Concentration $1/8$ normal, bei den Lösungen von NaNO₃ sogar bis $1/16$ normal sicher beobachtet werden.

Das Resultat der Berechnung können wir in folgende Sätze zusammenfassen:

1. Das Verhältniss der Dampfspannung von reinem Wasser zu derjenigen einer wässrigen Salzlösung kann im Temperaturintervall zwischen 0° und 100° mit einer Sicherheit von

etwa 2 Proc. als von der Temperatur unabhängig angesehen werden.

2. Begnügt man sich mit derselben Unsicherheit von etwa 2 Proc., so kann man auch die Dampfspannungszunahme einer wässerigen Salzlösung und dadurch auch ihre Verdampfungswärme nach Babo's Gesetz berechnen.

3. Handelt es sich aber um die Berechnung von Lösungswärmen aus der Differenz zweier Verdampfungswärmen, oder aus der Differenz zweier Dampfspannungszunahmen, so sind hierbei die Abweichungen von dem genannten Gesetz entscheidend.

Die genaue Fixirung der Gültigkeitsgrenze des besprochenen Gesetzes wird uns bei weiteren Betrachtungen Nutzen gewähren.

4. Der Gedanke liegt nach den vorstehenden Berechnungen nahe, einen anderen Ausdruck für die Lösungswärmen zu suchen; welcher leichter mit der Erfahrung verglichen werden kann. Hierzu ermuthigt eine Bemerkung, welche sich direct an die Beobachtungen des Hrn. Scholz anschliesst. Ich stelle diese zunächst zusammen, indem ich für die Concentration das schon vorher gebrauchte Maass anwende, unter L die um die geringe Contractionsarbeit corrigirten Lösungswärmen für 1 g Salz und unter l dieselben für 1 g Wasser angebe in Grammealorien.

Tabelle III.

Concentration	L	l	Concentration	L	l	Concentration	L	l
K Cl Mol.-Gew. = 74,5			K Br Mol.-Gew. = 119			K J Mol.-Gew. = 166		
	cal.			cal.			cal.	
$\frac{1}{16} n$	71,56	0,333	$\frac{1}{16} n$	48,8	0,362	$\frac{1}{16} n$	35,20	0,364
$\frac{1}{8} n$	71,21	0,661	$\frac{1}{8} n$	48,79	0,724	$\frac{1}{8} n$	35,43	0,733
$\frac{1}{4} n$	70,69	1,316	$\frac{1}{4} n$	48,66	1,445	$\frac{1}{4} n$	34,73	1,437
$\frac{1}{2} n$	69,58	2,584	$\frac{1}{2} n$	47,50	2,821	$\frac{1}{2} n$	33,70	2,790
n	66,35	4,949	n	45,82	5,445	n	32,04	5,306
$2 n$	62,15	9,276	$2 n$	42,65	10,14	$2 n$	29,05	9,620
$3,6 n$	56,73	15,24	$4 n$	38,39	18,24	$4 n$	25,05	16,60
$3,83 n$	55,99	15,95	$4,501 n$	37,35	19,97	$7,5 n$	20,90	26,01
						$7,717 n$	20,62	26,37

Concentration	L	l	Concentration	L	l
NaNO ₃ Mol.-Gew. = 84,9			NaCl Mol.-Gew. = 58,5		
	cal.			cal.	
$\frac{1}{16} n$	69,98	0,371	$\frac{1}{16} n$	33,1	0,121
$\frac{1}{8} n$	68,48	0,726	$\frac{1}{8} n$	33,22	0,242
$\frac{1}{4} n$	66,37	1,407	$\frac{1}{4} n$	32,56	0,475
$\frac{1}{2} n$	58,39	4,957	$\frac{1}{2} n$	30,48	0,892
1,5 n	54,51	6,939	n	26,91	1,575
4 n	42,47	14,42	2 n	20,54	2,403
8 n	34,67	23,55	4 n	12,21	2,857
8,356 n	33,60	23,83	5,9 n	7,84	2,707
			6,07 n	7,44	2,642

Blicken wir auf die Spalten *l*, so zeigt sich zunächst, dass die Lösungswärmen eines jeden Salzes sehr nahe proportional der Zahl der gelösten Molecüle zunehmen. Die Abweichungen von der Proportionalität veranlassen die nicht scharfe Gültigkeit des v. Babo'schen Gesetzes. Wichtiger ist folgende Bemerkung: schliessen wir die Lösungen von NaCl aus, so sind die Lösungswärmen der beobachteten Salze zu gleichen molecularen Concentrationen einander nahe gleich; oder mit anderen Worten; die Wärme, welche zur Lösung einer gleichen Zahl von Molecülen in gleich viel Wasser aufzuwenden ist, ist nahe unabhängig von der Natur des Salzes.

Dieser Satz ist zweifellos nicht allgemein gültig, wie schon die Ausnahme von NaCl zeigt; indessen ist es auffällig, dass so verschieden die Lösungswärmen berechnet auf 1 g Salz sind, dieselben für gleiche Concentrationen nahe gleich werden, berechnet auf gleiche Mengen des Lösungsmittels.

Diese Thatsache erscheint als ein schöner Beweis der Anschauungen van't Hoff's vom Gaszustande der gelösten Körper; denn nach dieser müssen wir die Lösungswärmen auffassen, als die Arbeit, welche ein comprimirtes Gas — das Salz — leistet, indem es sich in ein Vacuum — das Lösungsmittel — ausbreitet. Ist letzteres gleich gross, so muss die Ausdehnungsarbeit gleich gross sein, unabhängig von der Natur des Gases. Man wird aber manche Bedenken dagegen haben, den Lösungsvorgang als Analogon zum Gay-Lussac'schen Gasversuch anzusehen. Wir wollen jedoch hierauf nicht näher eingehen.

Die Betrachtungen van't Hoff's sind beschränkt auf sehr verdünnte Lösungen und die Grenze ihrer Gültigkeit ist nicht sicher bekannt. Durch diese Beschränkung ist uns die Basis zu einer Anwendung jener Anschauungen entzogen und deshalb werden wir zuerst suchen, auch für concentrirte Lösungen einen Ausdruck für die in Betracht kommende Grösse „den osmotischen Druck“ aufzufinden. Dies gelingt auf dem Boden der mechanischen Wärmetheorie, indem wir einen der Kreisprocesse ausführen, welche van't Hoff angiebt, ohne jedoch die beschränkende Annahme sehr verdünnter Lösung festzuhalten.¹⁾

5. Es sei gegeben in einem Diffusionsgefässe mit halbdurchlässiger Membran eine concentrirte Salzlösung bei 0°; dieselbe enthalte m g Wasser und stehe durch einen Stempel unter einem Drucke P_c , welcher gerade die Diffusion von Wasser gleicher Temperatur, welches die Zelle umgibt und nur unter dem Druck seiner Dampfspannung steht, verhindert. Es bezeichne V_{P_c} das Volumen von 1 g Wasser in der Lösung unter jenem Drucke P_c , V_w das Volumen von 1 g reinen Wassers unter dem Drucke seiner Dampfspannung. p_w , p_c und v_w und v_c bezeichne wie vorher Druck und Volumen des bei θ gesättigten Wasserdampfes über reinem Wasser und der Salzlösung. R sei die Gasconstante für 1 g Wasserdampf.

Wir drücken erstens den die Salzlösung belastenden Stempel um soviel herab, dass 1 g Wasser aus der Zelle in das umgebende Wasser austritt; die hierbei gegen das System von Aussen geleistete Arbeit ist $P_c(V_{P_c} - S) - p_w \cdot V_w$ wenn S das Volumen des ausgeschiedenen Salzes ist.

Wir entlasten zweitens die restirende Salzlösung, welche $(m - 1)$ g Wasser enthält, ihres Druckes, sodass sie nur noch unter dem Drucke p_s steht. Die hierbei vom System nach Aussen geleistete Dilatationsarbeit ist sehr klein. Die restirende Salzlösung werde ausser Diffusionszusammenhang gesetzt.

Drittens werde das herausgedrängte 1 g Wasser in Dampf

1) Denselben Kreisprocess hat unter Anderen schon Hr. Pupin, Inaug. Diss. Berlin 1889, in derselben Weise behandelt, jedoch ohne die physikalischen Folgerungen zu ziehen, auf welche die folgende Discussion führt.

gleicher Temperatur übergeführt; die hierbei vom System nach Aussen geleistete Arbeit ist $p_\omega \cdot v_\omega$.

Der Dampf werde viertens isotherm dilatirt bis zum Druck p_c ; die vom System geleistete Arbeit ist bei der Gültigkeit des Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetzes $R\theta \log p_\omega/p_c$.

Fünftens werde der Dampf über der Lösung condensirt, wobei von Aussen gegen das System die Arbeit $p_c \cdot v_c$ geleistet wird.

Endlich werde sechstens die Salzlösung, welche nun wieder m g Wasser enthält zum Drucke P_c comprimirt.

Der Kreisprocess ist isotherm und reversibel, die Summe aller äusseren Arbeiten also Null. Bei der Bildung der Summe ist zu bemerken, dass die Arbeiten 3 und 5 sich aufheben, ebenso zum grossen Theil 2 und 6; von letzterer verbleibt nur die Compression von 1 g Wasser in der Lösung vom Druck p_c zum Druck P_c . Fassen wir diese Arbeit mit der Arbeit 1 zusammen, so können wir diese mit Vernachlässigung sehr kleiner Grössen schreiben:

$$P_c(V_c - S) - p_\omega V_\omega,$$

indem wir unter V_c das Volumen von 1 g Wasser in der Lösung unter dem Druck der Dampfspannung verstehen. Nun ist jedenfalls p_ω sehr klein gegen P_c , also das zweite Glied gegen das erste verschwindend. Es bleibt also:

$$P_c(V_c - S) = R\theta \log \frac{p_\omega}{p_c}.$$

Diese Gleichung ist bis auf die angeführten Vernachlässigungen scharf, und an keine Beschränkung gebunden; sie gilt ebenso für eine Lösung beliebiger Concentration, wenn wir nur voraussetzen, dass die Menge der Lösung so gross sei, dass durch Entziehung von 1 g Wasser keine Concentrationsänderung entsteht. Allerdings ist dann $(V_c - S)$ schwieriger und nur durch Berücksichtigung der Concentrationsänderungen berechenbar. Begnügen wir uns zunächst damit, die Volumencontraction, welche das Wasser beim Lösen eines Salzes erleidet, und von der wir übrigens gar nicht wissen, ob sie dem Salze oder dem Wasser zukommt, zu vernachlässigen, so können wir unsere letzte Gleichung allgemein schreiben:

$$(6) \quad \Pi_s = P_s \cdot F = R \vartheta \log \frac{p_{\omega}}{p_s},$$

worin F das Volumen von 1 g Wasser bei der Temperatur ϑ , p_s und P_s die einer gegebenen Concentration entsprechenden Werthe der Dampfspannung und des äusseren Druckes, R die Gasconstante für 1 g Wasser, p_{ω} die Dampfspannung dieses bei der Temperatur ϑ bedeutet.

Unsere Gleichung (6) dient uns nicht nur als Rechnungsausdruck, sondern auch als Definition; denn sie sagt, dass, wenn zwei mischbare Flüssigkeiten verschiedener Dampfspannung, deren Mischung nur den Dampf einer von beiden aussendet, in Diffusionsverbindung treten, nothwendig nach dem Gesetz von der Erhaltung der Energie ein Diffusionsdruck aufzutreten muss, welcher durch die Differenz der Dampfspannungen bedingt ist. Die Richtung dieses Druckes ist diejenige von der Flüssigkeit höherer Dampfspannung zu derjenigen geringerer, der Druck hat also die Richtung, dass durch sein Wirken die freie Energie des Systems verringert wird. Der diesem Diffusionsdrucke gleiche und entgegengesetzte Druck tritt in unserer Gleichung auf; letzterer ist identisch mit dem „osmotischen Druck“ van t'Hoffs in seiner ursprünglichen Definition. Wir werden diesen Ausdruck beibehalten und das Product $P_s \cdot F = \Pi_s$ als die osmotische Arbeit bezeichnen.

Dann ist sofort klar, dass ein osmotischer Druck nur auftreten kann aber auch auftreten muss, wenn zwei Flüssigkeiten verschiedener Dampfspannung in Diffusionsverbindung treten, dass man also nicht von einem osmotischen Druck in einer Flüssigkeit reden kann, sondern nur von einem solchen zweier Flüssigkeiten gegeneinander. Bei uns tritt derselbe als Folge der Dampfspannungsdifferenz auf; van t'Hoff verfuhr umgekehrt, ihm ist die Dampfspannungsdifferenz Folge des osmotischen Druckes. Es entspricht aber dem inductiven Gang unserer Wissenschaft mehr, die unbekannte Grösse aus bekannten Grössen abzuleiten.

Unsere Gleichung enthält eine Reihe von Gesetzen, welche van't Hoff für den osmotischen Druck ausgesprochen hat, nur mit dem Unterschiede, dass unsere Schlüsse nicht auf unendlich grosse Verdünnungen beschränkt sind.

spannung

Wi
sungs
mi
chung
f
sodass
einander
und $p_{\omega}/$
volumin
Satz allg
„D
soluten

Die
vernach
Temper
als das
Arbeit
hältniss
Gesetz
Dies is
Satzes;
Vorbed
hinzufü
in welc
Wasser
turen n
 r_{ω} das
seiner
Beobac
 R als
wegen
bestätig
nicht r
Drucke
dürfen
so erh

(6a)

„Lösungen desselben Lösungsmittels und gleicher Dampfspannung bei gleichen Temperaturen sind isotonisch.“

Wir haben zu dem Satze van't Hoff's „desselben Lösungsmittels“ hinzugesetzt; denn wenn wir auch unsere Gleichung für gleiche Molecülzahlen des Lösungsmittels schreiben, sodass die Constanten R für zwei verschiedene Lösungsmittel einander gleich werden, ausserdem der Voraussetzung gemäss ϑ und p_ω/p_s die gleichen sind, so sind es doch nicht die Molecularvolumina MF verschiedener Lösungsmittel. Im übrigen gilt der Satz allgemein und ist nicht auf grosse Verdünnung beschränkt.

„Der osmotische Druck ändert sich proportional der absoluten Temperatur“.

Dieser Satz ist nur innerhalb bestimmter Grenzen richtig; vernachlässigen wir die kleinen Aenderungen von V mit der Temperatur, so ist dieser Satz nur in dem Maasse richtig, als das von Babo'sche Gesetz. Im ersten Theile dieser Arbeit sahen wir, dass wir bei allen Fragen, wo nur die Verhältnisse der Dampfspannungen in Betracht kommen, dies Gesetz als innerhalb etwa 2 Proc. als richtig ansehen können. Dies ist auch zunächst das Gültigkeitsintervall des citirten Satzes; für ihn ist das von Babo'sche Gesetz unerlässliche Vorbedingung. Wir müssen noch eine zweite Beschränkung hinzufügen, dass der osmotische Satz nur gilt in Temperaturen, in welchen wir R als constant ansehen können. Dies gilt für Wasser vermuthlich bis ungefähr 30° , bei höheren Temperaturen nicht mehr, die Aenderung ist berechenbar, wenn wir v_ω das specifische Volumen des gesättigten Wasserdampfes in seiner Abhängigkeit von der Temperatur kennen. Die directen Beobachtungen Pfeffer's liegen bei Temperaturen, bei denen R als nahe constant angesehen werden kann und deshalb und wegen gleichzeitigen Bestehen des von Babo'schen Gesetzes bestätigten sie den Satz van't Hoff's. Derselbe gilt aber nicht mit der Strenge, dass wir die Zunahme des osmotischen Druckes mit der Temperatur als von ihr unabhängig ansehen dürfen: denn differentiiren wir unsere Gleichung (6) nach ϑ , so erhalten wir:

$$(6a) \quad \frac{d\Pi_s}{d\vartheta} = R \log \frac{p_\omega}{p_s} + R\vartheta \cdot \frac{d}{d\vartheta} \log \frac{p_\omega}{p_s}.$$

Nach der Berechnung im ersten Abschnitte dieser Arbeit sahen wir, dass $d \log (p_w/p_s)/d\vartheta$ nicht Null ist; wenn nun auch dieser Ausdruck für verdünnte Lösungen klein ist, so wird er doch mit dem grossen Factor $R\vartheta$ multiplicirt und kommt deshalb in Betracht. Weiter unten werden wir diesen Einfluss erkennen.

Durch die Concentration ist die Gültigkeit des obigen Satzes nicht beschränkt.

„Der osmotische Druck ist proportional der Concentration.“

Um den Gültigkeitsbereich dieses Satzes zu übersehen, schreiben wir unsere Gleichung (6) in dieser Form:

$$p_s = - \frac{R\vartheta}{V} \cdot \log \left[1 - \frac{p_w - p_s}{p_w} \right]$$

und indem wir bemerken, dass $(p_w - p_s)/p_w = x$ die relative Dampfspannungsverminderung eine Grösse ist, welche immer kleiner als Eins, wir also die Entwicklung des log in eine convergente Reihe vornehmen können, schreiben wir:

$$p_s = \frac{R\vartheta}{V} \left[x + \frac{1}{2}x^2 + \frac{1}{3}x^3 + \dots \right] \quad x < 1.$$

Entsinnen wir uns des Ergebnisses der experimentellen Forschung, dass bei verdünnten Lösungen x sehr klein und der Concentration proportional ist, so haben wir für die verdünnten Lösungen nur das erste Glied der Reihe zu berücksichtigen. Der Satz von van't Hoff ist dann evident. Bei concentrirteren Lösungen haben wir für alle Lösungen, bei welchen die Dampfspannungsverminderung proportional dem Salzgehalte ist — nach meinen, Tammann's u. a. Beobachtungen bei KCl, KBr, KJ in Wasser — ein schnelleres Wachsen des osmotischen Druckes zu erwarten, dasselbe wird um so grösser, wenn ausserdem noch die Dampfspannungsvermindernngen schneller zunehmen, als die Concentration, wie bei den wässrigen Lösungen von NaCl und LiCl, es wird geringer im anderen Falle, wie bei den Lösungen von NaNO_3 . Das Ergebniss, der osmotische Druck muss schneller wachsen, als die Concentration, steht im Widerspruch zur Hypothese von Arrhenius einer mit der Concentration abnehmenden Dissociation.

Das gleichzeitige Bestehen der beiden zuletzt besprochenen

Sätze,
consta
dro'se
einzuf
und d
einer
unmitt
viel M
sind,
wie di
wesen,
stellun
im Ga
herrüh
Unser
die A
ihr sc
welche
einer
eine b
führen

indem
und A
den R
male“
sungen

wobei
(Salz)
sprech
chung
derjen
gelöst

Sätze, zusammen mit dem Umstande, dass in ihnen die Gasconstante R auftritt, hat van't Hoff veranlasst, die Avogadro'sche Hypothese in die Gesetze des osmotischen Druckes einzuführen, dadurch die Analogie zwischen gelöstem Zustande und dem Gaszustande aufzustellen und den osmotischen Druck einer einprocentigen Zuckerlösung gegen reines Lösungsmittel unmittelbar als gleich dem Gasdruck zu berechnen, den ebenso viel Molecüle eines Gases, als Zuckermolecüle in der Lösung sind, ausüben würden, wenn sie denselben Raum einnehmen, wie die Lösung. Diese Berechnung ist es wohl zumeist gewesen, welche in späteren Arbeiten anderer Autoren die Vorstellung auftreten lässt, als sei der gelöste Körper wirklich im Gaszustande und der osmotische Druck kinetischer Natur, herrührend von den Stößen des gasförmigen gelösten Körpers. Unsere allgemeinere Gleichung (6) lässt erkennen, wie weit die Analogie mit dem Gaszustande zutrifft und was wir aus ihr schliessen dürfen. Denn bilden wir die osmotische Arbeit, welche geleistet wird, wenn wir aus einer sehr grossen Masse einer sehr verdünnten Lösung 1 g des Lösungsmittels durch eine halbdurchlässige Membran zu reinem Lösungsmittel überführen, so ist:

$$\Pi_s = R \vartheta \cdot \log \frac{p_w}{p_s} = R \vartheta \cdot \frac{p_w - p_s}{p_w}$$

indem das erste Glied der Reihe für den log berücksichtigt ist und R und Π_s sich auf 1 g des Lösungsmittels beziehen. Nach den Raoult'schen Dampfspannungsgesetzen ist nun die „normale“ relative Dampfspannungsverminderung verdünnter Lösungen gegeben durch:

$$\frac{p_w - p_s}{p_w} = \frac{s}{\omega} \cdot \frac{M_w}{M_s},$$

wobei s und ω die Gewichtsmengen von gelöstem Körper (Salz) und lösendem Mittel (Wasser), M_s und M_w die entsprechenden Moleculargewichte sind. Führen wir diese Gleichung in die vorherige ein, indem wir $\omega = 1$ und also s gleich derjenigen Gewichtsmenge Salz setzen, welche in 1 g Wasser gelöst, die angenommene Concentration der Lösung gibt, so wird:

$$\Pi_s = R \cdot \vartheta \cdot s \cdot \frac{M_w}{M_s}.$$

Diese Gleichung gilt für 1 g des lösenden oder auch für s g des gelösten Körpers; für die Grammmolekel des gelösten Körpers erhalten wir demnach die entsprechende Gleichung durch Multiplication mit M_s/s also:

$$\frac{M_s \cdot \Pi_s}{s} = M_o \cdot R \cdot \vartheta.$$

Beachtet man, dass $M_o \cdot R$ eine für alle Lösungsmittel gleiche Gasconstante ist, wenn wir bei so niedrigen Temperaturen operiren, dass für die Dämpfe das Mariotte-Gay-Lussac'sche Gesetz als gültig angenommen werden darf, und dass diese Constante gleich der der idealen Gase ist, so ist sofort ersichtlich, dass unsere Gleichung Avogadro's Hypothese ausspricht; ebenso ersichtlich ist aber auch, dass in dem Ausdruck für die osmotische Arbeit ein Grammmolecul unter den angegebenen Umständen nur deshalb die allgemeine Gasconstante eintritt, weil sie für die lösende Flüssigkeit im Dampfzustande gültig ist, und wir die osmotische Arbeit nur durch die äussere Arbeit, welche bei der Verdampfung der lösenden Flüssigkeit geleistet wird, messen können. Aus dem Auftreten dieser allgemeinen Gasconstante in unserer Rechnung und der dadurch hervortretenden Analogie des Gas- und gelösten Zustandes, dürfen wir also nicht etwa schliessen, dass jene Gasconstante eine Constante des gelösten Körpers sei, letzterer sich folglich im Gaszustande befinde und somit der osmotische Druck ein kinetischer Gasdruck sei.

Ich hebe hervor, dass die osmotische Arbeit nach der Avogadro'schen Hypothese nur berechnet werden darf für den Fall der Verdünnung einer schon sehr verdünnten Lösung unter der Voraussetzung, dass keine Wärmelösung bei der Verdünnung auftritt. Diese Bedingungen sind erfüllt bei der Berechnung, welche van't Hoff an den Beobachtungen des osmotischen Druckes einer einprocentigen Zuckerlösung von Pfeffer, ausführt. Die Berechnung gilt aber nicht für die osmotische Arbeit, welche beim Auflösen einer noch so kleinen Salzmenge in einer gegebenen Wassermenge geleistet wird. Für diese sind weiter unten die nöthigen Formeln gegeben. Bei unserer Deduction tritt die Dampfspannung bez. ihre Ver-

minde-
keiten
gekehr-
der os-

E

hingew-
gerech-
exper-
Schlüs-
können
Erfahr-
nicht
sich
scheim-
welche

I
vorher

E
gelöst
des L
Lösun

oder

I
wahr-
 $p_s = a$

vor.
gegen
samm
Einwa

Anu

minderung als primär den osmotischen Druck zweier Flüssigkeiten gegeneinander bedingend auf. Van't Hoff verfuhr umgekehrt; bei ihm sind die Dampfspannungsgesetze Folgerung der osmotischen Sätze.

Es ist schon im Eingang unserer Betrachtungen darauf hingewiesen, dass uns dieser Gang der Untersuchung deshalb gerechtfertigt erscheint, weil man auf unserem Wege von den experimentell bekannten Erscheinungen ausgehend, strenge Schlüsse für die unbekannten Erscheinungen zieht. Wir können so die Dampfspannungsgesetze Raoult's einfach als Erfahrungsthatfache hinnehmen. Will man sich aber hierbei nicht begnügen, sondern auch von ihrem Zustandekommen sich eine Vorstellung machen, so kann man das, wie mir scheint, auf einfache Weise erreichen durch Anschauungen, welche der kinetischen Theorie der Gase entlehnt sind.

Das Raoult'sche Dampfspannungsgesetz schrieben wir vorher in der Form

$$\frac{p_{\omega} - p_s}{p_{\omega}} = \frac{s}{M_s} \cdot \frac{M_{\omega}}{W}.$$

Bedenkt man, dass s/M_s die Zahl S der Molecüle des gelösten Körpers (Salz) und ω/M_{ω} die Zahl W der Molecüle des Lösungsmittels (Wasser) bedeutet, welche zusammen die Lösung bilden, so wird unsere Gleichung:

$$\frac{p_{\omega} - p_s}{p_{\omega}} = \frac{S}{W}$$

oder

$$\frac{p_s}{p_{\omega}} = \frac{W - S}{W}.$$

Diese Gleichung verwirft Raoult, weil, wenn sie das wahre Gesetz enthielte, es Lösungen geben müsse, für welche $p_s = 0$ wird, nämlich wenn $S = W$ ist und zieht die Gleichung

$$\frac{p_s}{p_{\omega}} = \frac{W}{W + S}$$

vor. Es ist aber offenbar erstens, dass für W sehr gross gegen S , d. h. für verdünnte Lösungen beide Formen zusammenfallen, zweitens, dass der Fall auf den sich Raoult's Einwand bezieht, weit ausserhalb des Gültigkeitsbereiches

seines Gesetzes liegt und drittens, dass, soweit ich sehe, wegen der beschränkten Löslichkeit eine Lösung, in welcher $W = S$ wäre, überhaupt nicht vorkommt. Es ist also wohl auch die erstere Form des Gesetzes, welche übrigens auch van't Hoff benutzte, gerechtfertigt.

Wir wissen nun, dass die Dampfspannung in einem Raume unabhängig ist von der Menge Flüssigkeit, welche mit dem Dampfe in Berührung ist; dieser Satz unterliegt aber einer gewissen Beschränkung, denn fragen wir nach der kleinsten Menge Salzlösung, welche in einen mit Dampf von der Spannung p_s erfüllten Raum gebracht, den Zustand nicht stört, so ist diese Menge dadurch bestimmt, dass sie die Zusammensetzung oder Concentration der Lösung von der Dampfspannung p_s darstellen muss, also mindestens ein S Molecül und n Molecüle des Lösungsmittels enthalten muss und es ist

$$n = \frac{W}{S}$$

und somit wird

$$p_s : p_{co} = n - 1 : n,$$

oder nach der Originalform des Gesetzes von Raoult:

$$p_s : p_{co} = n : n + 1.$$

Beide Gleichungen lassen eine einfache Deutung zu; wenn wir uns die Vorstellung der kinetischen Theorie der Gase vergegenwärtigen, dass in der Flüssigkeitsoberfläche ein Zustand dynamischen Gleichgewichts besteht zwischen der molecularen Bewegung der Dampf- und Flüssigkeitstheilchen. Die erstere Gleichung sagt dann aus, dass von den n Flüssigkeitstheilchen, welche in dem Elemente der Lösung vorhanden sind und welche an der Verdampfung theilnehmen können, eines inactiv, also gefesselt ist und dass hierdurch die Dampfspannungsverminderung veranlasst ist. Diese Anschauung kann für die Hydrattheorie gedeutet werden.

Die zweite Gleichung sagt aus, dass, wenn wir Elemente gleicher Molecülzahlen von Lösung und Lösungsmittel vergleichen, die Dampfspannung der ersteren in demselben Maasse verringert ist, gegen die zweite als die Zahl verdampfbarer Molecüle verringert ist. Die Annahme eines unelastischen Zusammenstosses der Dampfmoecüle mit den S Moecülen in

der Flüssigkeit, würde im Stande sein, das Raoult'sche Gesetz kinetisch zu erklären. Auf die verschiedene Grösse der S Molecüle kommt es dabei nicht an, wenn nur die Weglänge ihrer fortschreitenden Bewegung gross ist, gegen die Grösse der Molecüle selbst.

Bei dem unentwickelten Zustande der kinetischen Theorie der Flüssigkeiten, genügt es, diese Anschauungen anzudeuten und darauf hinzuweisen, dass auch die anomale Dampfspannungsverminderung der Electrolyte sich auf diesem Wege wird erklären lassen, ohne nothwendig eine Dissociation anzunehmen.

Man mag über die gegebene Erklärungsweise der Raoult'schen Dampfspannungsgesetze denken, wie man will, unberührt von ihr bleibt die Ableitung der osmotischen Sätze aus den Dampfspannungen. Kehren wir zu diesen zurück, so wollen wir, bevor die Berechnung der osmotischen Drucke der Lösungen gegen reines Lösungsmittel für welche uns die nöthigen Daten zur Hand sind, gegeben wird, noch die sich aufdrängenden Schlüsse über die Lösungswärmen folgern.

Die Lösungswärme einer gegebenen Salzmenge zu concentrirter Lösung in 1 g Wasser, war:

$$J \cdot l_c = J(\varrho_\omega - \varrho_c) = R \vartheta^2 \cdot \frac{d}{d\vartheta} \log \frac{p_\omega}{p_c}$$

indem wir die Grössen l , ϱ und R auf 1 g der lösenden Substanz berechneten. Nun war nach Gleichung (6):

$$P_c \cdot V = R \vartheta \log \frac{p_\omega}{p_c},$$

also:

$$\vartheta \frac{d(P_c \cdot V)}{d\vartheta} = P_c \cdot V + R \vartheta^2 \cdot \frac{d}{d\vartheta} \log \frac{p_\omega}{p_c},$$

folglich:

$$J \cdot l_c = \vartheta \cdot \frac{d(P_c V)}{d\vartheta} - P_c \cdot V.^1)$$

Diese Gleichung erinnert an eine bekannte aus der mechanischen Wärmetheorie; denn betrachten wir in ihr V als zweite unabhängige Variable, welche den Zustand des Systems bedingt, und entsinnen uns, dass V die Volumen-

1) Vgl. Pupin, l. c.

differenz zwischen V_c dem Volumen von 1 g Wasser in der Lösung oder auch des Salzes in derselben und S dem Volumen des trocknen Salzes bedeutete, so erkennen wir, dass in der Gleichung:

$$(7) \quad J \cdot l_c = (V_c - S) \cdot \vartheta \cdot \frac{dP_c}{d\vartheta} - P_c(V_c - S),$$

das erste Glied ganz analog ist, dem Ausdruck für eine jede mit einer Volumenänderung verbundene Zustandsänderung also ganz analog dem Ausdruck für die Schmelz- oder Verdampfungswärme einer Substanz unter constantem Druck. Die Gleichung (7) stellt also die Lösungswärme dar, als Analogon zur inneren Verdampfungswärme einer Flüssigkeit, wenn wir diese von der ganzen Verdampfungswärme durch Abzug der nach Aussen geleisteten Arbeit nach dem Vorgange von Zeuner trennen. Da nun die Gleichung der mechanischen Wärmetheorie auf der Umkehrbarkeit des Processes beruht, so zeigt Gleichung (7), dass und warum der Lösungsvorgang so, wie er sich gewöhnlich vollzieht, nicht umkehrbar ist. Denn bei der Lösung kann eine gewisse äussere Arbeit $P_c(V_c - S)$, die osmotische Arbeit, geleistet werden; bei dem gewöhnlich gebräuchlichen Verfahren des Zusammenmischens von Salz und Wasser, wird dieselbe aber nicht geleistet, ihr calorisches Aequivalent muss also von der Wärme abgezogen werden, welche nach der Gleichung der mechanischen Wärmetheorie zu erwarten wäre. Allerdings könnten wir den Lösungsprocess so bewerkstelligen, dass die Gleichung der Zustandsänderung rein in Anwendung kommt. Denn denken wir uns trockenes Salz unter den Druck P_c gebracht, lassen dann das zu seiner Lösung nöthige Wasser zutreten, indem es jenen Druck überwindet, und fragen nun nach der Wärme, welche zur Constanterhaltung der Temperatur zuzuführen ist, so würde in diesem Falle die Gleichung:

$$J \cdot Q = (V_c - S) \cdot \vartheta \cdot \frac{dP_c}{d\vartheta}$$

am Platze sein, sie enthält ausser der gewöhnlich beobachteten Lösungswärme auch noch die osmotische Arbeit.

Die Gleichung der Lösungswärme für eine verdünnte Lösung wird unter Einführung der durch Gleichung (6) definirten osmotischen Arbeit:

und hier
hinzuge
ersten
zu unt
 m_c , we
Salzme
ist Π

worin,
In
ändert
Dampf
Concer

(7a)

D
Zustan
nichts
sprech
Wasse
grenze
bestän
Zutret
Gase
belieb
nicht
zustan

der L
proce
kann.
sind,
könn

$$J \cdot l_s = \vartheta \cdot \int_0^1 \frac{d\Pi}{d\vartheta} \cdot dy - \int_0^1 \Pi \cdot dy$$

und hierin ist Π als Function der zu der gegebenen Salzmenge hinzugesetzten Wassermasse y zu betrachten. Ebenso wie im ersten Abschnitte sind auch hier zwei Integrationsintervalle zu unterscheiden, während des ersteren variirt y von 0 bis m_c , wenn m_c die Wassermasse bedeutet, welche die gegebene Salzmenge gerade zu lösen vermag; während dieses Intervalles ist $\Pi = \Pi_c$ und

$$\frac{d\Pi}{d\vartheta} = \frac{d\Pi_c}{d\vartheta} = \frac{\partial \Pi_c}{\partial S} \cdot \frac{\partial S}{\partial \vartheta} + \frac{\partial \Pi_c}{\partial \vartheta}$$

worin, wie vorn, S die Sättigung bedeutet.

Im zweiten Intervalle, während y von m_c bis 1 zunimmt, ändert sich Π und $d\Pi/d\vartheta$ in complicirter, aber aus den Dampfspannungsbeobachtungen berechenbarer, Weise mit der Concentration, also auch mit y . Es wird also:

$$(7a) \quad J \cdot l_s = m_c \cdot J \cdot l_c + \vartheta \int_{m_c}^1 \frac{d\Pi}{d\vartheta} dy + \int_{m_c}^1 \Pi \cdot dy.$$

Die hier durchgeführte Analyse sagt über die Natur des Zustandes, in welchen das Salz bei der Lösung übergeht, nichts Näheres aus. Nur soviel erhellt, dass das Salz, entsprechend der Menge des zu seiner Lösung verwendeten Wassers jedes beliebige Volumen innerhalb der Sättigungsgrenze annehmen kann. Das Salz ist also nicht volumenbeständig in der Lösung, und hierin liegt der Grund für das Zutreffen der Analogie mit dem Gaszustande, denn auch die Gase vermögen ja innerhalb der Verflüssigungsgrenze jedes beliebige Volumen anzunehmen. Die Analogie berechtigt aber nicht zur Annahme des wirklichen Vorhandenseins des Gaszustandes.

Bemerkenswerth ist, dass unsere Behandlung der Theorie der Lösungswärmen hervortreten macht, dass beim Lösungsprocess ein gewisser Betrag an äusserer Arbeit geleistet werden kann. Wir werden fragen müssen, welche Kräfte es denn sind, welche diese beträchtliche osmotische Arbeit leisten, und können die Antwort aus unseren Gleichungen ablesen. Denn

der osmotische Druck P tritt in unseren Gleichungen ganz ebenso auf, wie der Dampfdruck in der Gleichung der Verdampfungswärme; er ist wie dieser ein Oberflächendruck, welcher überall normal auf der Oberfläche des Salzes oder der Lösung wirken muss, um die Lösung bez. Verdünnung zu verhindern. Die Kräfte, welche diesen Druck überwinden, werden also ebenso wie die Dampfspannung als moleculare Druckkräfte kinetischen Ursprunges anzusehen sein.

6. In der folgenden Tabelle IV sind die Resultate der Berechnung der osmotischen Drucke und ihrer Temperaturzunahme für die wässrigen Lösungen von KCl, KBr, KJ, NaNO₃ und NaCl zusammengefasst. Die erste Spalte enthält neben der Angabe des Salzes die Concentration in Vielfachen von n der Concentration der Normallösung; hierauf folgt unter s die Gewichtsmenge Salz in Grammen, welche in 1 g Wasser gelöst, die vorher angegebene Concentration gibt. p_s bezeichnet die Dampfspannung der Lösung bei 0° C. in mm Hg. Die Spalte, welche $(1/p_s \cdot dp_s/d\vartheta)_s = \text{const.}$ überschrieben ist, stellt die Ungenauigkeit des Babo'schen Gesetzes dar; denn wenn letzteres streng gültig wäre, müssten die Zahlen dieser Columnne constant sein; die Beobachtungen der Lösungswärmen setzten uns im ersten Abschnitt dieser Arbeit in den Stand die Abweichungen in Form einer Gleichung darzustellen; mit Hülfe der vorn angegebenen Constanten sind aus ihr die aufgeführten Zahlen berechnet. P_s enthält die osmotischen Drucke der Lösungen gegen reines Wasser bei 0° in (kg cm⁻²) berechnet nach Gleichung (6), indem in ihr $V = V_s - S = 1 \text{ cm}^3$ gesetzt, also von der beim Lösen des Salzes auftretenden Volumencontraction abgesehen ist. Die in Gleichung (6) vorkommende Constante ist, wie vorn angegeben $R = 4,7095$ (kg cm / ° C.) gesetzt. Die letzte Spalte endlich gibt die Temperaturzunahme des osmotischen Druckes, also in kg cm⁻² per °C.; zu ihrer Berechnung dient die Gleichung (6a), die numerische Berechnung benutzt die Zahlen der Spalte $(1/p_s \cdot dp_s/d\vartheta)_s = \text{const.}$

Concen-
tration

KCl

1/2	n
1	n
1	n
1	n
1	n
2	n
3,6	n
3,83	n

KBr

1/2	n
1	n
1	n
1	n
1	n
2	n
4	n
4,5	n

KJ

1/2	n
1	n
1	n
1	n
1	n
2	n
4	n
7,5	n
7,717	n

NaNO₃

1/2	n
1	n
1	n
1	n
1	n
1,7	n
4	n
8	n
8,356	n

NaCl

1/2	n
1	n
1	n
1	n
1	n
2	n
4	n
5,9	n
6,072	n

Tabelle IV.

Concentration	s	p_s	$\left[\frac{1}{p_s} \cdot \frac{dp_s}{d\vartheta} \right]_{s=\text{const.}}$	P_s	$\left[\frac{dP_s}{d\vartheta} \right]_{s=\text{const.}}$
KCl	0	4,620	0,07354	0	0
$\frac{1}{10} n$	0,00466 g	4,610	0,07354	2,572	0,0094
$\frac{1}{20} n$	0,00932 "	4,601	0,07354	5,142	0,0188
$\frac{1}{30} n$	0,01865 "	4,583	0,07353	10,28	0,0377
$\frac{1}{40} n$	0,0373 "	4,546	0,07354	20,69	0,0874
$\frac{1}{50} n$	0,0746 "	4,472	0,07350	41,78	0,204
$\frac{2}{10} n$	0,1492 "	4,326	0,07340	84,35	0,489
$\frac{3}{10} n$	0,2686 "	4,113	0,07312	149,5	1,088
$\frac{3}{8} n$	0,285 "	4,083	0,07308	158,3	1,172
K Br					
$\frac{1}{10} n$	0,00744 g	4,611	0,07354	2,41	0,0088
$\frac{1}{20} n$	0,01488 "	4,602	0,07354	4,82	0,0177
$\frac{1}{30} n$	0,02975 "	4,584	0,07354	9,64	0,0354
$\frac{1}{40} n$	0,0595 "	4,548	0,07354	19,80	0,0725
$\frac{1}{50} n$	0,119 "	4,476	0,07352	40,50	0,1741
$\frac{2}{10} n$	0,238 "	4,324	0,07340	84,98	0,491
$\frac{4}{10} n$	0,476 "	4,037	0,07287	173,2	1,509
$\frac{4}{5} n$	0,5355 "	3,962	0,07269	197,4	1,829
K J					
$\frac{1}{10} n$	0,0104 g	4,610	0,07354	2,57	0,0094
$\frac{1}{20} n$	0,0208 "	4,601	0,07353	5,14	0,0316
$\frac{1}{30} n$	0,0415 "	4,582	0,07351	10,28	0,0762
$\frac{1}{40} n$	0,0830 "	4,544	0,07348	20,95	0,154
$\frac{1}{50} n$	0,166 "	4,468	0,07343	42,93	0,299
$\frac{2}{10} n$	0,332 "	4,316	0,07332	87,30	0,603
$\frac{4}{10} n$	0,664 "	4,012	0,07302	181,30	1,333
$\frac{7}{10} n$	1,246 "	3,474	0,07241	366,5	2,796
$\frac{7}{11} n$	1,281 "	3,440	0,07238	378,7	2,879
NaNO ₃					
$\frac{1}{10} n$	0,0053 g	4,611	0,07354	2,38	0,0087
$\frac{1}{20} n$	0,0106 "	4,602	0,07352	4,76	0,0431
$\frac{1}{30} n$	0,0212 "	4,585	0,07349	9,52	0,0992
$\frac{1}{40} n$	0,0849 "	4,483	0,07335	38,44	0,3851
$\frac{1}{50} n$	0,1274 "	4,423	0,07327	55,93	0,552
$\frac{2}{10} n$	0,3396 "	4,146	0,07303	139,1	1,1651
$\frac{4}{10} n$	0,6792 "	3,749	0,07314	268,5	1,491
$\frac{8}{10} n$	0,7094 "	3,712	0,07318	281,2	1,493
NaCl					
$\frac{1}{10} n$	0,00366 g	4,610	0,07353	2,79	0,0359
$\frac{1}{20} n$	0,00731 "	4,600	0,07350	5,59	0,0719
$\frac{1}{30} n$	0,01462 "	4,580	0,07346	11,19	0,144
$\frac{1}{40} n$	0,02925 "	4,540	0,07338	22,24	0,287
$\frac{1}{50} n$	0,0585 "	4,460	0,07325	45,25	0,539
$\frac{2}{10} n$	0,1170 "	4,301	0,07307	91,80	0,941
$\frac{4}{10} n$	0,2340 "	3,930	0,07305	207,80	1,391
$\frac{5}{10} n$	0,3451 "	3,524	0,07343	348,3	1,409
$\frac{6}{10} n$	0,3551 "	3,490	0,07347	360,7	1,411

Die Zahlenreihen dieser Tabelle erheischen einige wenige Bemerkungen. Uebersieht man die Reihe der osmotischen Drucke und vergegenwärtigt sich, dass diese Zahlen in kg cm^{-2} , also nahezu Atmosphären angegeben sind, so fällt ihre ausserordentliche Grösse auf; man erkennt daraus, dass es nur bei ausserordentlich grossen Verdünnungen gelingen kann, die osmotischen Drucke gegen reines Lösungsmittel direct unter Anwendung einer halbdurchlässigen Membran zu beobachten, denn keine Membran würde im Stande sein, die bei stärkeren Concentrationen auftretenden Drucke auszuhalten. Bei den starken Verdünnungen unterhalb der Normallösung sind die Drucke der Concentration nahezu proportional und nahezu bei allen wässrigen Salzlösungen einander gleich; bei den stärkeren Concentrationen sind die Abweichungen bedeutend.

Die Druckzunahmen mit der Temperatur $dP_s/d\vartheta$ zeigen nicht ein so gleichmässiges Verhalten, wie die Drucke selbst. Allerdings ist auch hier für eine Reihe von Salzen bei sehr starken Verdünnungen die Proportionalität erkennbar, oder mit anderen Worten, die Verdünnungswärmen dieser Salzlösungen ist verschwindend klein.

Eine merkliche Ausnahme machen die Lösungen von NaNO_3 , welche nach den Beobachtungen des Hrn. Scholz bis zu den äussersten hier erreichten Verdünnungen noch merkliche Verdünnungswärmen ergeben. Die Druckzunahmen bei höheren Concentrationen zeigen ein unregelmässiges Verhalten; hierzu mag beitragen die Unsicherheit der Rechnung, auf welche schon vorn hingewiesen ist.

Aus den Druckzunahmen kann man rückwärts nach den Gleichungen (7) und (7a) wieder die Lösungswärmen berechnen; ich habe es nicht für nöthig gehalten, diese noch beizufügen, denn die Druckzunahmen sind ja aus den Lösungswärmen berechnet.

Die Berechnung der Zahlenreihen für Π_s und $d\Pi_s/d\vartheta$ benutzt die angegebenen Werthe der Dampfspannungen p_s . Diese sind in meiner letzten Arbeit direct gemessen nur bis zur Concentration der Normallösung; für geringere Concentration reichte die angewendete Beobachtungsmethode nicht aus. Um für die niedrigeren Concentrationen, für welche die Lö-

sungswärmen
spannungen
sichtlich
Wasser
fragen,
rein en
tragen,
derung
proport
" sich
durch
polation
achtete
Lösung
Concen
Worte
zeigt,
gleich
zeigt
dass d
dem
rechti
I
hinge
führte
wenig
eine
jenen
Beme
Conc
lichk
es si
Disse
const
also
auf
tion
halb
güns

sungswärmen doch mit Sicherheit beobachtet sind, die Dampfspannung zu gewinnen, habe ich, wie aus der Spalte p , ersichtlich, zwischen dem Werthe der Dampfspannung von reinem Wasser und der Normallösung linear interpolirt. Man muss fragen, ob die lineare Interpolation gerechtfertigt ist. Vom rein empirischen Standpunkte aus, wird niemand Bedenken tragen, zu schliessen, dass, wenn die Dampfspannungsverminderung bei den Concentrationen n , $2n$, $3n$ dem Salzgehalte proportional ist, sie auch zwischen den Concentrationen o und n sich linear ändert. Jedes Bedenken wird aber widerlegt durch den Nachweis, dass unter Annahme der linearen Interpolation die Berechnung der für verdünnte Lösungen beobachteten Lösungswärmen zeigt, dass die Abweichungen der Lösungen von dem von Babo'schen Gesetze mit abnehmender Concentration immer kleiner und kleiner werden oder in anderen Worten, dass der Ausdruck $1/p_s \cdot dp_s/d\theta$ wie unsere Tabelle zeigt, mit abnehmender Concentration, immer näher und näher gleich wird dem Werthe, den er für reines Wasser hat. So zeigt also die aus den Lösungswärmen fließende Berechnung, dass die Annahme, die Dampfspannung ändert sich proportional dem Salzgehalte innerhalb der Concentrationen o und n berechtigt ist.

Bei meinen Dampfspannungsmessungen hatte ich darauf hingewiesen, dass jene Messungen den von Arrhenius eingeführten Dissociationscoefficienten als constant oder nur sehr wenig veränderlich mit der Concentration ergaben; dass also eine mit der Verdünnung zunehmende Dissociation nicht aus jenen Beobachtungen geschlossen werden dürfe. Gegen diese Bemerkung ist von berufenster Seite eingewendet, dass jene Concentrationen viel zu gross waren, als dass die Veränderlichkeit der Dissociation schon eingetreten wäre. Jetzt zeigt es sich aber, dass auch bis zu Verdünnungen von $\frac{1}{16}n$ der Dissociationscoefficient aus den Dampfspannungen sich als constant berechnen lässt. Sollte auch bei dieser Verdünnung, also bei einer Lösung, welche z. B. nicht ganz 0,4 g NaCl auf 100 g Wasser enthält, die Veränderlichkeit der Dissociation noch nicht eingetreten sein, dieselbe vielmehr erst unterhalb dieser Grenze eintreten, da wo wir selbst unter den günstigsten Bedingungen mit dem Eis calorimeter gar keine

Wärmetönungen mehr wahrnehmen können? Diese Annahme erscheint wenig wahrscheinlich und deshalb schliessen wir, dass, selbst wenn wir die Dissociationshypothese gelten lassen wollen, zur Erklärung des Umstandes, dass die Electrolyten eine ungefähr doppelt so grosse Dampfspannungsverminderung hervorbringen, als die Nicht-Electrolyte, wir doch nicht eine veränderliche Dissociation aus den Dampfspannungen folgern können, also nicht eine so einfache Annahme der Parallelität zwischen electrischem Leitvermögen und Dampfspannungsverminderung zugeben können, wie sie Arrhenius aufstellte.

Einen interessanten Einblick in die hier in Betracht kommenden Grössen, bildet die Berechnung der Arbeitsleistungen, welche die verschiedenen Salze leisten können, indem sie sich zu concentrirter Lösung in Wasser von 0° lösen. Um vergleichbare Zahlen zu erhalten, berechne ich diese Arbeiten für M g der Salze, wenn M das Moleculargewicht bedeutet, also für die sogenannten Gramm-Molecüle, und gebe diese Arbeitsleistungen in äquivalentem calorischen Maasse, also in Gramm-Calorien an. Dieselbe ist dann:

bei KCl äquivalent	958,1 cal.
KBr „	1014,0 „
KJ „	1134,0 „
NaNO ₃ „	778,2 „
NaCl „	1373,0 „

Vergleichen wir damit die Arbeitsleistung, welche M_{00} g Wasser von 0° leisten können, indem sie in gesättigten Dampf gleicher Temperatur übergehen, so erhalten wir 535 cal. Die Arbeit, welche eine gegebene Zahl von Moleculen eines Salzes leisten kann, indem sie sich zu gesättigter Lösung in Wasser vertheilt, ist also erheblich grösser als die Arbeit, welche die gleiche Zahl Wassermolecüle zu leisten vermögen, indem sie in gesättigten Dampf gleicher Temperatur übergehen. Diese Arbeiten können noch sehr viel grösser werden. So zeigten die Lösungen von LiCl in Wasser eine ausserordentlich grosse Dampfspannungsverminderung; meine Beobachtungen gehen nur bis zur Concentration $10n$ und ergaben eine Dampfspannung $p_s = 2,128$ mm Hg. Bei gesättigter Lösung von der Concentration $15n$ würde man ungefähr die Dampfspannung $p_c = 0,5$ mm zu erwarten haben. Diese ausserordentlich kleine

Dampf-
Eigense-
beit, w-
centrir-
demnac-
Für R-
tungen
dünnte
unseren

zu setz

worin A
der sch
Gleichu
die Gra

Π ist un-
Die
Arbeit,
sungsni-
im allg
bereche-
Dampf-
wie wir
dass der
gesetzt
 Π_c , we
vorkom-
wenn p_c

Dampfspannung der gesättigten Lösung von LiCl, bedingt ihre Eigenschaft hygroskopisch zu sein. Für die osmotische Arbeit, welche beim Auflösen der Gramm-Moleküle LiCl zu concentrirter Lösung bei 0° geleistet werden kann, erhält man demnach eine Arbeit, welche etwa 4400 cal. äquivalent ist. Für Rohrzucker dagegen erhalte ich nach meinen Beobachtungen 613 cal. Will man dieselben Arbeitsgrößen für verdünnte Lösungen berechnen, so hat man unter Benutzung unserer Zeichen für 1 g des Lösungsmittels (vgl. Gleichung 7a):

$$\Pi_s = \int_0^1 \Pi \cdot dy = m_c \Pi_c + \int_{m_c}^1 \Pi \cdot dy$$

zu setzen, oder, indem man die Concentration $h = s/y$ einführt,

$$\Pi_s = m_c \cdot \Pi_c + s \int_{h_s}^H \Pi \cdot \frac{1}{h^2} \cdot dh,$$

worin H die Concentration im Sättigungszustande h_s diejenige der schliesslich erreichten Verdünnung bezeichnet. Diese Gleichungen gelten für 1 g Lösungsmittel oder s g Salz; für die Gramm-Moleküle des Salzes wird die Arbeit also:

$$A = \frac{M_s}{s} \cdot \Pi_s = m_c \cdot \frac{M_s}{s} \cdot \Pi_c + M_s \cdot \int_{h_s}^H \Pi \cdot \frac{1}{h^2} \cdot dh.$$

Π ist unserer Tabelle gemäss als Function von h zu betrachten.

Diese Gleichung zeigt unmittelbar, dass die osmotische Arbeit, welche bei der Auflösung eines Stoffes in einem Lösungsmittel zu sehr verdünnter Lösung geleistet werden kann, im allgemeinen nicht nach der Avogadro'schen Hypothese berechenbar ist. Denn nehmen wir an, dass das Raoult'sche Dampfspannungsgesetz anwendbar auf die Lösung ist, so muss, wie wir vorn sahen, ausserdem noch die Bedingung erfüllt sein, dass der im Ausdruck für Π vorkommende $\log p_\omega/p = (p_\omega - p)/p_\omega$ gesetzt werden darf. Diese selbe Bedingung müsste auch für Π_c , welches in unserer Gleichung für die Auflösungsarbeit vorkommt, erfüllt sein, eine Bedingung, welche nur zutrifft, wenn p_c sich sehr wenig von p_ω unterscheidet, d. h. wenn die

Löslichkeit des Stoffes sehr gering ist. Die Fälle, bei denen beide Bedingungen erfüllt sind, sind selten.

Fassen wir die hauptsächlichsten Resultate in wenigen Sätzen zusammen, so können wir sagen:

1. Die Raoult'schen Dampfspannungsgesetze erscheinen erklärbar aus Anschauungen, welche der kinetischen Gastheorie entlehnt sind.

2. Aus den Sätzen der mechanischen Wärmetheorie folgt dann, dass, wenn zwei mischbare Flüssigkeiten verschiedener Dampfspannung in Diffusionsverbindung treten, ein Diffusionsdruck zwischen beiden statt haben muss, dessen Grösse aus der Dampfspannungsdifferenz berechenbar ist, wenn der Dampf der Mischung nur aus dem Dampf einer der beiden Flüssigkeiten besteht.

3. Den hydrostatischen Druck, welcher jenem Diffusionsdruck gleich und entgegengesetzt ist, nennen wir mit van't Hoff den osmotischen Druck der Flüssigkeiten gegen einander.

4. Bei grossen Verdünnungen ist derselbe der relativen Dampfspannungsverminderung proportional, bei concentrirteren Lösungen sind die weiteren Glieder der Reihe für $\log(1 - (p_w - p_s)/p_w)$ zu berücksichtigen.

5. Der Satz: „der osmotische Druck ist proportional der absoluten Temperatur“ gilt nur für die Temperaturen, bei welchen das Mariotte-Gay-Lussac'sche Gesetz für den Dampf des Lösungsmittels gilt. Ferner ist es auch bei diesen Temperaturen nur soweit gültig, als das Gesetz von von Babo als richtig angesehen werden kann.

6. Die beiden vorstehenden Sätze rechtfertigen innerhalb der angegebenen Grenzen die Analogie zwischen dem Gaszustand und dem der gelösten Materie; indessen darf daraus nicht der Gaszustand als wirklich bestehend für die gelöste Materie gefolgert und der osmotische Druck als Gasdruck und somit als kinetischer Natur angesehen werden.

7. Beim Auflösen eines Salzes in einem Lösungsmittel kann eine gewisse äussere Arbeit, die osmotische Arbeit, ge-

leistet w
des Zus
selbe ni
irreversi

8.
leisten,
zwischen

Br

leistet werden. Bei dem gewöhnlich eingeschlagenen Verfahren des Zusammenmischens von Salz und Lösungsmittel wird dieselbe nicht geleistet und deshalb ist der Lösungsvorgang irreversibel.

8. Als diejenigen Kräfte, welche die osmotische Arbeit leisten, sind moleculare Druckkräfte kinetischen Ursprunges zwischen Salz und Lösungsmittel anzusehen.

Breslau, November 1891.

III. Ueber Dispersion ultrarother Strahlen; von Heinrich Rubens.

(Hierzu Tafel II–IV.)

Während man über die Aenderung des Brechungs-exponenten mit der Wellenlänge im ultravioletten Theile des Spectrums durch die Untersuchungen von Esselbach¹⁾, Mascart²⁾, Soret³⁾, Sarasin⁴⁾ und anderer hinreichend orientirt ist, sind Messungen der Dispersion im Ultrarothern bisher nur in geringer Zahl gemacht worden. Es existiren auf diesem Gebiete meines Wissens nur die Arbeiten der Hrn. Monton⁵⁾ und Langley⁶⁾, in welchen Dispersionsbestimmungen an Quarz, Flintglas und Steinsalz vorgenommen werden.

Hrn. Monton gelang es mit Hülfe eines wenig einfachen, aber sehr sinnreichen Verfahrens die Dispersion im Quarz und Flintglas bis $2,14\mu$, also etwa bis zu der dreifachen Wellenlänge der Linie a zu verfolgen, während Hr. Langley an der Hand der von ihm ersonnenen Methode, welche im Wesentlichen auf der Vergleichung des Diffractions- und Dispersionsspectrums beruht, seine Messungen im Steinsalz bis $5,3\mu$, also nahezu der zehnfachen Wellenlänge der grünen E -Linien ausdehnen konnte.

Dieses werthvolle Resultat konnte jedoch nur durch Anwendung ausserordentlicher Hilfsmittel erreicht werden. Die Benutzung eines eigens zu diesem Zweck hergestellten Rowland'schen Gitters und einer Wärmequelle von ungewöhnlich grosser Energie, sowie eine bisher unübertroffene Empfindlichkeit des Bolometer waren bei diesen Versuchen unerlässlich.

1) Esselbach, Pogg. Ann. **98**. p. 513 und p. 527, 1865.

2) Mascart, Ann. de l'école **1**. p. 263. 1864 u. **4**. p. 7. 1867.

3) Soret, Ann. de Chim. et de Phys. (5) **11**. p. 72. 1875.

4) Sarasin, Arch. des sc. phys. (3) **10**. p. 303. 1883.

5) Monton, Compt. rend. p. 1078 und 1189. 1879.

6) Langley, Wied. Ann. **22**. p. 598, 1884 und Ann. de Chim. et de Phys. (6) **9**. p. 433. 1886.

Bei den nachfolgenden Messungen habe ich mich einer Methode bedient, welche auch bei Anwendung geringerer Hilfsmittel es gestattet, den Gang der Dispersion im Ultrarother messend zu verfolgen und es möglich macht, zu noch grösseren Wellenlängen fortzuschreiten.

Beschreibung der Methode.

Die Strahlen einer intensiven Lichtquelle A wurden durch eine Linse (l_1) parallel gemacht und dann unter 45°

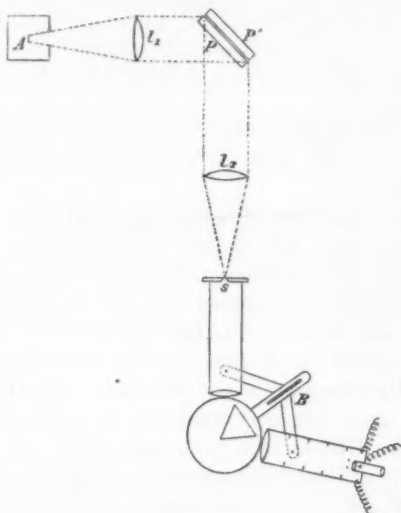


Fig. 1.

an zwei aufeinander gepressten ebenen Glasplatten (P und P') reflectirt, zwischen welchen sich eine planparallele Luftschicht von geringer Dicke befand. Durch eine zweite Linse (l_2) wurden die Strahlen in der Spaltebene eines Spectrometers wieder vereinigt. Es entstehen auf diese Weise vier Bilder der Lichtquelle, welche ihren Ursprung von den vier reflectirenden Flächen der beiden Glasplatten P und P' haben. Die beiden mittleren Bilder, welche von der Reflexion an der Rückwand der vorderen und der Vorderwand der hinteren Platte herrühren und wegen der geringen Dicke der Luft-

schicht für das Auge vollkommen zusammenfallen, bedecken den Spalt (s) des Spectrometers gleichmässig auf seiner ganzen Länge, während die beiden übrigen Bilder rechts und links von dem Spalt sichtbar sind.

Im Fernrohr des Instrumentes gewahrt man alsdann das Spectrum durchzogen von verticalen Interferenzstreifen, welche von dem Gangunterschied der beiden an den Grenzflächen der dünnen Luftschicht reflectirten Strahlenbüschel herrühren, und zwar erscheinen die Strahlen aller Wellenlängen λ ausgelöscht, für welche die Beziehung besteht:

$$\begin{aligned} m \cdot \lambda_m &= 2d \cdot \cos \alpha = K \\ (m+1) \cdot \lambda_{m+1} &= 2d \cdot \cos \alpha = K \end{aligned}$$

worin d die Dicke der Luftschicht, α den Einfallswinkel der Strahlen (in unserem Falle 45°) und m eine bestimmte ganze Zahl bedeuten.

Calibriert man das Prisma im sichtbaren Gebiet auf Wellenlängen, was bei meinen Beobachtungen regelmässig mit Hilfe der drei sichtbaren Wasserstofflinien und der Natriumlinie geschah, so ergeben sich durch graphische Interpolation die den dunkeln Streifen zugehörigen Wellenlängen λ und man erhält ein System von linearen Gleichungen mit den beiden Unbekannten m und $K = 2d \cdot \cos \alpha$. Diese Grössen lassen sich umso genauer ermitteln, je mehr Streifen, also auch je mehr Gleichungen vorhanden sind. Es sei nun die Constante K und die Ordnungszahl m für einen beliebigen Streifen, z. B. für den letzten Streifen im Roth an der Grenze des sichtbaren Spectrums nach dieser Methode berechnet, so ist die Wellenlänge des ersten Streifens im Ultraroth gegeben $\lambda_{m-1} = K/(m-1)$, die des zweiten $\lambda_{m-2} = K/(m-2)$ und so fort.

Wenn man das Fadenkreuz des Beobachtungsfernrohrs durch den temperaturempfindlichen Widerstand eines Linearbolometers ersetzt, so gelingt es ohne Schwierigkeit, die Lage dieser Interferenzstreifen auch im Ultraroth genau zu bestimmen. Man erhält so eine Reihe von Brechungsexponenten, von welchen die zugehörigen Wellenlängen bekannt sind und ist in der Lage, den Gang der Dispersion auch im Ultraroth zu verfolgen.

Beschreibung der Apparate.

Bei meinen Untersuchungen standen mir zwei Spectrometer gleicher Construction von Schmidt und Hänsch zur Verfügung. Das eine davon wurde lediglich zu optischen Messungen benutzt; es wurden mit Hülfe desselben die brechenden Winkel sämtlicher Prismen, sowie der absolute Betrag des Brechungsexponenten für eine Linie des Spectrums ermittelt. Das andere Instrument diente ausschliesslich zur Bestimmung der Dispersion. An Stelle des Oculars im Beobachtungsfernrohr enthielt dasselbe ständig das Linearbolometer, dessen Construction weiter unten beschrieben werden soll. Durch eine automatisch wirkende Vorrichtung (*B*) war der Prismatisch gezwungen, die Drehungen des Bolometerarmes genau in halbem Betrag mit zu machen, sodass das Prisma, für irgend eine Wellenlänge auf Minimum der Ablenkung gestellt, die Minimumstellung auch in allen übrigen Lagen des Bolometerarmes beibehielt. Diese Einrichtung gestattete es, aus der Ablenkung α und dem brechenden Winkel C den Brechungsexponenten nach der einfachen Formel:

$$n = \frac{\sin \left(\frac{C + \alpha}{2} \right)}{\sin \frac{C}{2}}$$

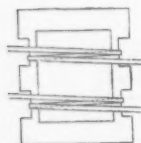
zu berechnen.

An dem Theilkreis des Instrumentes waren Ablesungen bis auf 10 Secunden möglich. Indessen geschahen aus rein practischen Gründen die Einstellungen des Bolometerarmes auf bestimmte Winkel gewöhnlich mit Hülfe einer mit Trommeltheilung versehenen Mikrometerschraube. Durch Vergleichung mit der Kreistheilung des Instrumentes waren die Kopftheile derselben genau im Bogenmaass ausgewerthet; trotzdem wurden während einer jeden Versuchsreihe auch Ablesungen am Theilkreis vorgenommen, um die Richtigkeit der Einstellung zu controliren. Es ergaben sich hierbei niemals Abweichungen, welche eine Minute überstiegen.

Die Fassung für die Bolometerwiderstände war einem im Besitze des Instituts befindlichen Langley'schen Bolometer entnommen. Sie bestand aus einem Tubus von Ebonit,

auf dessen Innenfläche vier Contactstifte angebracht waren, die mit vier aussen befindlichen Klemmschrauben in leitender Verbindung standen, einem Ocular und einigen kreisförmigen Dosen aus Hartgummi, in der Mitte mit rechteckigem Ausschnitt versehen, in welche die Bolometerwiderstände einzusetzen waren. Die vier Enden der beiden Widerstände, von denen sich der zur Belichtung bestimmte genau in der Mitte der Dose, also gegenüber den Diaphragmen befand, während der andere seitlich angebracht war, wurden durch kreisrunde Metallhülsen gebildet. Diese konnten über die erwähnten vier Contactstifte geschoben werden, wodurch gleichzeitig die Befestigung der Dose und leitende Verbindung der Drahtenden mit den äusseren Klemmen bewirkt wurde.

Als Material für die Bolometerwiderstände wurde nach Maassgabe des Umstandes, ob in dem betreffenden Fall auf grosse Empfindlichkeit oder geringe Breite des Bolometers besonderer Werth zu legen war, ein ca. 0,04 mm dicker Eisendraht oder ein Platindraht vom Durchmesser 0,005 mm verwendet. Bei den untersuchten Stoffen mit hoher Dispersion, bei welchen sich die durch den Spalt eintretende Energiemenge auf eine sehr grosse Fläche vertheilt, leistete mir ein Eisenbolometer wegen seiner hohen Empfindlichkeit gute Dienste. Der erwähnte Eisendraht wurde auf einem kleinen Ambos



platt geschlagen, sodass er eine Breite von ungefähr 0,2 mm erhielt und dann auf ein rechteckiges Rähmchen von Glimmer in der in der nebenstehenden Figur angedeuteten Weise in dreifacher Lage aufgezogen. Danach wurde das Rähmchen in der Dose befestigt und die vier Drahtenden mit den Messinghülsen verlöthet. Die Schwärzung des Belichtungswiderstandes geschah mittelst Kerzenflamme.

Bei den Körpern mit schwacher Dispersion ist bei gleicher Spaltbreite die Energie an den einzelnen Stellen des Spectrums grösser; es sind andererseits die Interferenzstreifen unter sonst gleichen Umständen einander näher als bei stark dispersirenden Medien. Hier erscheint also die Anwendung eines weniger empfindlichen Bolometers zulässig, die eines schmäleren geboten. Es zeigte sich, dass das Platinbolometer in letzterer Beziehung

allen Anforderungen entsprach und eine für diese Versuche ausreichende Empfindlichkeit besass.

Die Anfertigung dieser Bolometerwiderstände verdanke ich der Güte und Geschicklichkeit des Hrn. B. W. Snow. Der Wollastondraht wurde in seiner Silberhülle zu einem feinen Bände ausgehämert, dann das Silber durch Säure entfernt, schliesslich zwei geradlinige Stücke des übrig bleibenden äusserst feinen Platinstreifchens auf einem Glimmer-rähmchen befestigt und durch Löthcontact mit den Metallhülsen verbunden.

In der folgenden Tabelle sind die für die beiden Bolometer charakteristischen Grössen zusammengestellt.

	Bolometer Nr. I dreifach a. Eisen	Bolometer Nr. II einfach. a. Platin
Breite in Millimetern	0,6	0,09
Scheinbare Breite in Minuten	6	1
Widerstand eines Zweiges in S. E.	3	80
Bei gewöhnlicher Stärke des Hilfs- stromes entsprach 1 mm Ausschlag einer Temperaturerhöhung von	$5 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-6}$
	Celsiusgrad	
Eine Kerze in 1 m Entfernung gab einen Scalenausschlag von	600 mm	120 mm

Durch Combination der beiden letzten Angaben erkennt man, dass sich das Platinbolometer unter dem Einfluss der gleichen Bestrahlung bedeutend weniger stark erwärmt als das Eisenbolometer. Es ist mir nicht gelungen, für diese Thatsache eine ausreichende Erklärung zu finden.

Das benutzte Galvanometer Thomson'scher Construction, dessen Vorzüge ich bei früheren Untersuchungen bereits hervorzuheben Gelegenheit hatte, war durch Einführung einer Quarzsuspension für den vorliegenden Zweck erheblich verbessert worden. Waren die 4 Rollen hintereinander geschaltet, der Gesamtwiderstand also gleich 80 Ohm, so entsprach bei einem Scalenabstand von 5 m 1 mm Ausschlag einer Stromintensität von $3,2 \cdot 10^{-10}$ Amp. Es bedeutet dies keineswegs das Maximum der erreichbaren Empfindlichkeit; jedoch erwies sich dieselbe in allen Fällen als ausreichend und eine Steigerung wäre oft lästig gewesen. Bei der angewandten Stärke

der Astasirung hielt sich der Nullpunkt des Instruments durch mehrere Monate soweit constant, dass am Richtmagneten keine Aenderungen vorgenommen zu werden brauchten. Auch habe ich keinerlei Umstände wahrgenommen, welche auf eine elastische Nachwirkung des Fadens hätten schliessen lassen, obwohl die Länge desselben nur 1,5 cm betrug.

Als Lichtquelle diente bei sämmtlichen Versuchen der Linnemann'sche Zirkonbrenner, welcher gegenüber der Gaslampe den Vorzug grösserer Energie und bei einigermaassen unverändertem Gasdruck im Gegensatz zu dem electrischen Bogenlicht, eine nahezu vollkommene Constanz besitzt. Auf diese letztere Eigenschaft war aber bei den hier beschriebenen Versuchen besonderer Werth zu legen; denn kleine Aenderungen in der Lage des leuchtenden Punktes, wie solche bei Bogenlampen fast unvermeidlich sind, müssen bei der geschilderten Versuchsanordnung eine Verschiebung des auf dem Spalt des Spectrometers von der Lichtquelle entworfenen Bildes bewirken, wodurch die an einer Stelle des Spectrums beobachtete Strahlung in nicht zu übersehender Weise geändert wird. Durch diese Schwankungen aber kann das zu beobachtende Phänomen vollkommen verdeckt werden.

Nächst dem Bolometer wird der wichtigste Theil des Apparates durch die beiden ebenen Platten gebildet, welche die dünne Luftschicht zwischen sich einschliessen. Bei der grösseren Zahl der folgenden Versuche bediente ich mich der beiden von Schmidt und Hänsch seiner Zeit für Hrn. R. Ritter angefertigten Platten, von denen die eine aus Quarz, die andere aus Glas bestand. Eine ausführliche Beschreibung der Platten, sowie des Schraubenapparats, welcher dazu diente, die Dicke der Luftschicht beliebig variiren zu können, ist von Hrn. R. Ritter bei Gelegenheit seiner Untersuchungen über die Phasenänderung des Lichts bei Reflexion an Glas und Quarz gegeben worden.¹⁾ Ich kann mich daher darauf beschränken, Hrn. Ritter's Urtheil über die vorzügliche Ausführung der Platten zu bestätigen, bei welchen es ohne Schwierigkeit zu erreichen war, auf ihrer gesammten Fläche von ($4\frac{1}{2}$ cm)² die gleiche Farbe zu erzielen. Um Complicationen, welche durch Doppelbrechung in der Quarzplatte ent-

1) R. Ritter, Wied. Ann. **36**. q. 236. 1889.

stehen könnten, zu vermeiden, wurde der Apparat so benutzt, dass stets die Glasplatte dem Spectrometer und der Lichtquelle zugekehrt war.

Bei der Untersuchung der stark wärmedurchlässigen Stoffe, wie Flussspath und Steinsalz, bei welchen die Möglichkeit vorhanden war, die Messungen bis zu Strahlen von beträchtlicher Wellenlänge auszudehnen, wurden sämtliche Glastheile des Apparats durch entsprechende Stücke aus Steinsalz oder Flusspath ersetzt. An Stelle der beiden Concentrationslinsen aus Crownglas (l_1 und l_2 Fig. 1) gelangten solche aus Steinsalz zur Anwendung, während die Objective des Spectrometers durch Flussspathlinsen von passender Brennweite gebildet wurden. Auch war bei diesen Versuchen die eine der beiden ebenen Platten, welche alle in das Spectrometer gelangenden Strahlen unter schieferm Winkel zweimal zu durchdringen hatten, durch eine Flusspathplatte von $(2\text{ cm})^2$ Fläche und 6 mm Dicke ersetzt. Durch die geringere Grösse der Platte fielen zwar die Ausschläge in den für Glas wärmedurchlässigen Gebieten des Spectrums erheblich kleiner aus, hingegen konnten alsdann die Messungen so weit ausgedehnt werden, als die Lichtquelle ausreichend Energie gab.

Die Versuche.

Zur Untersuchung gelangten im Ganzen 16 Stoffe, nämlich 5 Crowngläser von verschiedener Zusammensetzung und möglichster Mannigfaltigkeit der optischen Eigenschaften, 4 Flintgläser mit wachsendem Bleigehalt, ferner Wasser, Xylol, Benzol, Schwefelkohlenstoff und schliesslich Quarz, Steinsalz und Flusspath.

Die Flusspathpräparate waren mir von der optischen Werkstätte von Carl Zeis, die sämtlichen Gläser von der Fabrik von Schott und Genossen geliefert, und ich hatte es daher nur mit Stoffen von wohl definirter chemischer Zusammensetzung zu thun, die sich hinsichtlich ihrer optischen Eigenschaften in grosser Annäherung jederzeit reproduciren lassen.¹⁾ Gern erfülle ich bei dieser Gelegenheit die angenehme

1) Auf meine Anfrage hin hat mir Hr. Dr. Schott in bereitwilligster Weise die chemische Zusammensetzung der untersuchten Gläser mitgetheilt. Einige dieser Daten, welche für die Arbeit nicht ohne Interesse sind, werde ich in meinem Nachtrag wiedergeben.

Pflicht, den Hrn. Dr. Schott und Dr. Czapski für die ausserordentliche Liebenswürdigkeit und Liberalität, mit welcher sie meine Untersuchungen durch Ueberlassung des genannten werthvollen Materials unterstützt haben, meinen besten Dank auszusprechen.

Sämmtliche untersuchten festen Körper waren in Prismen von meist 60° brechendem Winkel und 4—5 cm Kantenlänge vorhanden. Zur Untersuchung der Flüssigkeiten diente ein grosses Flüssigkeitsprisma mit planparallelen Crown Glaswänden.

Da bei der Bestimmung der Dispersion an jedem der genannten 16 Stoffe die Art und Reihenfolge der Manipulationen vollkommen die nämliche war und da ferner stets das gleiche Rechenverfahren in Anwendung gebracht wurde, genügt es, die Beschreibung der Einzelheiten an einen Beispiel durchzuführen und von allen übrigen Substanzen nur die Resultate der Beobachtung und Rechnung in Form von Tabellen und graphischen Darstellungen wiederzugeben. Wir sind hierzu berechtigt, da die Uebereinstimmung der Versuchsreihen in sich bei allen Körpern eine nahezu gleich vollkommene war.

Wir wählen als Beispiel:

Prisma Nr. 2.

Schweres Silicat Flint, schwach gelblich gefärbt.

Schmelznummer der Fabrik: O. 500.

Brechender Winkel: $C = 59^\circ 59'$.

Die Ablesungen am Theilkreis des Instrumentes ergaben:

für $H\gamma$	die Ablenkung	$\alpha = 66^\circ 46'$,
" F	" "	$\alpha = 64^\circ 37'$,
" D	" "	$\alpha = 62^\circ 15'$,
" C	" "	$\alpha = 61^\circ 22'$.

Interferenzstreifen wurden im sichtbaren Gebiet durch Oculareinstellung beobachtet bei α gleich:

Vor Beginn der Versuchsreihe:	Nach Beendigung der Versuchsreihe:
$66^\circ 15'$	$66^\circ 17'$
$64^\circ 44'$	$64^\circ 45'$
$63^\circ 30'$	$63^\circ 29'$
$62^\circ 26'$	$62^\circ 25'$
$61^\circ 30'$	$61^\circ 30'$

Während des etwa $1\frac{1}{2}$ stündigen Zeitintervalls, welches zwischen den Beobachtungen der ersten und zweiten vor-

stehenden Serie von Streifenablesungen lag, wurden die bolometrischen Messungen im Ultrarothern ausgeführt. An der Uebereinstimmung der nebeneinander stehenden Zahlen erkennt man, dass sich während der Versuchsdauer die Dicke der Luftschicht nicht wesentlich änderte, eine Beobachtung, die ich auch in allen übrigen Versuchsreihen bestätigt fand.¹⁾

Aus der bekannten Wellenlänge der vier beobachteten Spectrallinien ergeben sich die den fünf Interferenzstreifen zukommenden Wellenlängen:

$$\begin{aligned}\lambda_1 &= 0,446 \mu \\ \lambda_2 &= 0,484 \text{ „} \\ \lambda_3 &= 0,527 \text{ „} \\ \lambda_4 &= 0,579 \text{ „} \\ \lambda_5 &= 0,644 \text{ „}\end{aligned}$$

Bezeichnen wir die Ordnungszahl des ersten Streifens im Ultraroth mit m , so folgt:

$$0,644(m+1) = 0,446(m+5)$$

und

$$0,579(m+2) = 0,484(m+4)$$

hieraus durch Addition:

$$\begin{aligned}1,223 m + 1,802 &= 0,930 m + 4,166 \\ 0,323 m &= 2,334 \\ m &= 7,96\end{aligned}$$

Wir erhalten also 8 als Ordnungszahl des ersten ultrarothern Streifens und für die Constante K aus sämtlichen Streifenablesungen die Werthe:

$$\begin{aligned}K &= 0,644 \cdot 9 = 5,796 \mu \\ &0,579 \cdot 10 = 5,790 \text{ „} \\ &0,527 \cdot 11 = 5,797 \text{ „} \\ &0,484 \cdot 12 = 5,808 \text{ „} \\ &0,446 \cdot 13 = 5,798 \text{ „} \\ \text{Mittel} &= 5,796 \mu\end{aligned}$$

Die Beobachtungen im Ultrarothern wurden in der Weise angestellt, dass man die Stellung des Bolometerarmes, an der Grenze des sichtbaren Spectrums beginnend, mit Hülfe der erwähnten Alhidadenschraube um bestimmte Winkel verschob und die an der betreffenden Stelle des Spectrums vorhandene Energie durch einen Galvanometerausschlag feststellte. War man im Ultrarothern bis an die Grenze der messbaren Aus-

1) Aenderungen des Plattenabstandes während einer Versuchsreihe konnten in einigen Fällen mit Sicherheit constatirt werden; sie erreichten jedoch nicht den Betrag von 0,5 Proc.

schläge vorgedrungen, so wurden die gesammten Beobachtungen in umgekehrter Reihenfolge wiederholt. Die Uebereinstimmung der für gleiche Winkelstellungen des Bolometerarmes beobachteten Ausschläge gibt dann ein Urtheil über den glatten Verlauf der Versuchsreihe. Da sich bei diesen und den folgenden Beobachtungen niemals wesentliche Unterschiede in den entsprechenden Ausschlägen ergaben, habe ich mich bei einer Reihe von späteren Bestimmungen auf die vorher erwähnte Controle der unveränderten Lage der sichtbaren Streifen beschränkt.

Die erste Spalte der folgenden Tabelle enthält die Winkelstellungen des Bolometerarmes, bei welchen die in der zweiten und dritten Spalte gegebenen Ausschläge gemessen wurden, und zwar sind die beiden Reihen in der bereits angedeuteten, in Bezug auf die Zeit symmetrischen Weise beobachtet.

Die Messungen wurden mit Bolometer Nr. 1 ausgeführt. Wegen der starken Dispersion des Prismas und der damit zusammenhängenden beträchtlichen Breite der Interferenzstreifen war es ausreichend, die Energiemessungen in Winkelabständen von je acht Minuten aufeinander folgen zu lassen. Bei allen andern Stoffen war die Zahl der Energiemessungen pro Grad eine grössere. Bei einzelnen (z. B. Flussspath und Wasser) musste im Spectrum minutenweise vorgegangen werden, um trotz geringer Dispersion die Interferenzstreifen mit gewünschter Genauigkeit zu erhalten.

α	J_1	J_2	Mittel J	α	J_1	J_2	Mittel J
61° 2'	29	30	30	58° 38'	320	310	315
60° 54'	20	22	21	30'	250	266	258
46'	8	9	9	22'	120	125	123
38'	16	18	17	14'	170	170	170
30'	41	38	40	6'	325	325	325
22'	59	64	62	57° 58'	345	365	355
14'	45	50	48	50'	270	273	272
6'	21	19	20	42'	110	117	114
59° 58'	31	28	30	34'	57	63	60
50'	90	95	93	26'	87	85	86
42'	110	107	109	18'	112	110	111
34'	80	75	78	10'	110	112	111
26'	40	41	41	2'	84	87	86
18'	110	117	114	56° 54'	67	67	67
10'	182	182	182	46'	50	46	48
2'	150	148	149	38'	27	27	27
58° 54'	70	70	70	30'	10	9	10
46'	170	175	173	22'	1	3	2

In Fig. 1 Taf. II ist der Inhalt dieser Tabelle in graphischer Form wiedergegeben. Die Winkelstellungen α des Bolometerarmes sind als Abscissen, die Ausschläge J als Ordinaten aufgetragen. Die Curve $J = f(\alpha)$ weist sechs scharf ausgeprägte Minima und ebensoviele Maxima auf, welche den Stellen kleinster und grösster Energie im Spectrum entsprechen. Da die Maxima in der Figur nicht weniger deutlich hervortreten als die Minima, wurden auch diese zur Bestimmung der Dispersion verwendet; die den Abscissen der Maxima zukommende Wellenlänge ist bekanntlich:

$$\lambda = \frac{K}{n + \frac{1}{2}}$$

wenn n und $n + 1$ die Ordnungszahlen der benachbarten Minima sind.

Man erkennt ferner, dass die Streifenabstände in der Nähe von $\alpha = 59^\circ$ ein Minimum erreichen und von da mit wachsender Wellenlänge wieder zunehmen. Diese Erscheinung tritt nicht bei allen Stoffen ein; wir werden später hierauf zurückkommen.

Aus Gründen der einfachen Darstellung haben wir bisher die Minima und Maxima, d. h. die tiefsten und höchsten Punkte der Curve $J = f(\alpha)$ als die charakteristischen bezeichnet, für welche die Gleichungen:

$$(1) \ m \cdot \lambda = K, \text{ resp. } (2) \ (m + \tfrac{1}{2}) \lambda = K$$

gelten. Mit grosser Annäherung ist dies in der That der Fall; streng erfüllt wären die Gleichungen (1) und (2) für die Abscissen der Minima und Maxima jedoch nur dann, wenn in dem untersuchten Spectrum, von der Wirkung der Interferenz abgesehen, die Energievertheilung eine vollkommen gleichmässige wäre. In dem vorliegenden Fall aber bedingt das Anwachsen der mittleren Energie im ersten Theil der Curve eine Verschiebung der Minima nach grösseren, der Maxima nach kleineren Winkeln; andererseits erfolgt aus ähnlichem Grund auf dem absteigenden Theil der Curve eine Verschiebung der Minima und Maxima im entgegengesetzten Sinne.

Von diesen an und für sich geringfügigen Fehlern kann man sich jedoch durch Anwendung des folgenden Verfahrens leicht frei machen. Man construirt die innere und äussere

Envelope der Curve $J = f(\alpha)$. — Die Linie $R = f(\alpha)$, welche die Energievertheilung im Spectrum darstellt, wenn keine Interferenzstreifen vorhanden sind, wird mit ausreichender Schärfe erhalten, wenn man an jeder Stelle ihre Ordinaten dem arithmetischen Mittel derjenigen der beiden Enveloppen gleich macht. Die gesuchten charakteristischen Punkte sind alsdann diejenigen, an welchen die Curve $J = f(\alpha)$ mit der senkrecht darunter oder darüber liegenden $R = f(\alpha)$ gleiche Richtung hat. Es gelingt leicht, die Genauigkeit in der Bestimmung der Lage dieser Punkte soweit zu treiben, dass die hierbei noch vorkommenden Fehler gegen die Ungenauigkeiten der übrigen Messungen klein sind.

Die nachstehende Tabelle enthält für das untersuchte Prisma die in der eben beschriebenen Weise corrigirte Lage α der Minima (a) und Maxima (b), ferner die zugehörigen, aus α und C bestimmten Brechungsindices n , sowie die entsprechenden, mit Hülfe der Constanten $K = 5,796 \mu$ berechneten Wellenlängen λ . Der Vollständigkeit halber sind die vier beobachteten sichtbaren Linien nochmals mit aufgeführt.

Benennung	α	n	λ	Benennung	α	n	λ
$H\gamma$	66° 46'	1,7884	0.434 μ	a_3	59° 27'	1,7274	0.966 μ
F	64° 37'	1,7714	0.486 „	b_3	11'	1,7250	1.054 „
D	62° 15'	1,7517	0.590 „	a_4	58° 54'	1,7227	1.159 „
C	61° 22'	1,7442	0.656 „	b_4	37'	1,7200	1.278 „
a_1	60° 44'	1,7387	0.724 „	a_5	20'	1,7176	1.449 „
b_1	24'	1,7359	0.773 „	b_5	57° 57'	1,7144	1.657 „
a_2	4'	1,7329	0.828 „	a_6	35'	1,7110	1.932 „
b_2	59° 46'	1,7303	0.892 „	b_6	8'	1,7070	2.316 „

In Fig. 6b ist mit Benutzung dieser Zahlen die Dispersionscurve des Prismas, $n = f(\lambda)$ entworfen.

Bevor wir uns jedoch der Besprechung derselben zuwenden, wollen wir erst die in gleicher Weise erhaltenen Dispersions Tabellen der übrigen Stoffe folgen lassen.

Die zugehörigen graphischen Darstellungen finden sich in den Figuren 2—7 und zwar enthalten die Figuren 2 und 3 die Energiecurven $J = f(\alpha)$ für zwei weitere Stoffe, nämlich Steinsalz und Schwefelkohlenstoff. In den Figuren 4—7 sind die sämtlichen Dispersionscurven $n = f(\lambda)$ wiedergegeben.

Prisma Nr. 1.

Schwerstes Silicat Flint, stark
gelb gefärbt.

Schmelznummer: S. 163.

Brechender Winkel: $45^\circ 0'$.

$K = 5,924 \mu$; a_1 ist 8. Ordnung.

Benennung	α	n	λ
$H\gamma$	$50^\circ 58'$	1,9414	0.434 μ
F	$49^\circ 25'$	1,9174	0.485 „
D	$47^\circ 38'$	1,8897	0.590 „
C	$56^\circ 54'$	1,8781	0.656 „
a_1	22'	1,8696	0.740 „
b_1	8'	1,8660	0.790 „
a_2	$45^\circ 52'$	1,8616	0.846 „
b_2	38'	1,8579	0.912 „
a_3	25'	1,8542	0.978 „
b_3	14'	1,8515	1.085 „
a_4	2'	1,8483	1.185 „
b_4	$44^\circ 49'$	1,8446	1.316 „
a_5	37'	1,8418	1.481 „
b_5	23'	1,8381	1.692 „
a_6	8'	1,8337	1.975 „
b_6	$43^\circ 50'$	1,8289	2.368 „

Prisma Nr. 3.

Schweres Silicat Flint.

Schmelznummer: O. 469.

Brechender Winkel $C = 60^\circ 0'$.

$K = 6,265 \mu$; a_1 ist 8. Ordnung.

Benennung	α	n	λ
$H\gamma$	$53^\circ 48'$	1,6755	0.434 μ
F	$52^\circ 33'$	1,6633	0.458 „
D	$51^\circ 10'$	1,6499	0.590 „
C	$50^\circ 37'$	1,6443	0.656 „
a_1	$49^\circ 58'$	1,6380	0.784 „
b_1	46'	1,6360	0.836 „
a_2	34'	1,6340	0.896 „
b_2	24'	1,6323	0.965 „
a_3	13'	1,6306	1.045 „
b_3	3'	1,6286	1.138 „
a_4	$48^\circ 52'$	1,6269	1.252 „
b_4	41'	1,6248	1.392 „
a_5	27'	1,6225	1.566 „
b_5	9'	1,6194	1.790 „
a_6	$47^\circ 48'$	1,6160	2.090 „
b_6	27'	1,6122	2.502 „

Prisma Nr. 4.

Leichtes Silicat Flint.

Schmelznummer: O. 451.

Brechender Winkel: $C = 60^\circ 0'$.

$K = 6,223 \mu$; a_1 ist 8. Ordnung.

Benennung	α	n	λ
$H\gamma$	$45^\circ 41'$	1,5941	0.434 μ
F	$44^\circ 54'$	1,5857	0.485 „
D	$43^\circ 58'$	1,5757	0.590 „
C	36'	1,5716	0.656 „
a_1	7'	1,5665	0.778 „
b_1	0'	1,5652	0.830 „
a_2	$42^\circ 52'$	1,5638	0.890 „
b_2	44'	1,5623	0.958 „
a_3	36'	1,5608	1.038 „
b_3	28'	1,5594	1.132 „
a_4	20'	1,5580	1.246 „
b_4	10'	1,5561	1.382 „
a_5	0'	1,5540	1.556 „
b_5	$41^\circ 44'$	1,5514	1.780 „
a_6	23'	1,5477	2.076 „
b_6	4'	1,5430	2.490 „

Prisma Nr. 5.

Silicat-Crown mit hoher
Dispersion.

Schmelznummer: O. 1151.

Brechender Winkel: $C = 60^\circ 0'$.

$K = 6,373 \mu$; a_1 ist 8. Ordnung.

Benennung	α	n	λ
$H\gamma$	$40^\circ 7'$	1,5334	0.434 μ
F	$39^\circ 36'$	1,5276	0.485 „
D	$38^\circ 57'$	1,5202	0.590 „
C	43'	1,5176	0.656 „
a_1	20 1/2'	1,5132	0.798 „
b_1	14'	1,5121	0.851 „
a_2	8'	1,5110	0.912 „
b_2	3'	1,5098	0.982 „
a_3	$37^\circ 56'$	1,5087	1.063 „
b_3	49 1/2'	1,5075	1.160 „
a_4	42 1/2'	1,5060	1.275 „
b_4	34'	1,5045	1.415 „
a_5	23 1/2'	1,5025	1.593 „
b_5	8'	1,4985	1.820 „
a_6	$36^\circ 48 1/2'$	1,4956	2.120 „

Prisma Nr. 6.

Schweres Baryum-Silicat-Crown.

Schmelznummer: O. 1143.

Brechender Winkel: $C = 60^\circ 0'$. $K = 6,338 \mu$; a_1 ist 8. Ordnung.

Benennung	α	n	λ
$H\gamma$	$45^\circ 1'$	1,5869	0.434μ
F	$44^\circ 28'$	1,5810	0.485μ
D	$43^\circ 51'$	1,5744	0.590μ
C	$32'$	1,5714	0.656μ
a_1	$13'$	1,5676	0.791μ
b_1	$7'$	1,5665	0.845μ
a_2	$0'$	1,5652	0.905μ
b_2	$42^\circ 54'$	1,5641	0.975μ
a_3	$48'$	1,5630	1.055μ
b_3	$41'$	1,5622	1.150μ
a_4	$33'$	1,5603	1.267μ
b_4	$24'$	1,5587	1.406μ
a_5	$15'$	1,5571	1.584μ
b_5	$41^\circ 58 \frac{1}{2}'$	1,5539	1.811μ
a_6	$36'$	1,5499	2.113μ

Prisma Nr. 8.

Mittleres Phosphat-Crown.

Schmelznummer: S. 179.

 $K = 6,061$; $C = 60^\circ 0'$. a_1 ist 8. Ordnung.

Benennung	α	n	λ
$H\gamma$	$43^\circ 36 \frac{1}{2}'$	1,5727	0.434μ
F	$11 \frac{1}{2}'$	1,5674	0.485μ
D	$42^\circ 42 \frac{1}{2}'$	1,5620	0.590μ
C	$24'$	1,5587	0.656μ
a_1	$12'$	1,5565	0.757μ
b_1	$6'$	1,5554	0.810μ
a_2	$0'$	1,5543	0.867μ
b_2	$41^\circ 54 \frac{1}{2}'$	1,5532	0.933μ
a_3	$49'$	1,5523	1.010μ
b_3	$42 \frac{1}{2}'$	1,5510	1.100μ
a_4	$34'$	1,5495	1.213μ
b_4	$26'$	1,5480	1.364μ
a_5	$16'$	1,5462	1.515μ
b_5	$1'$	1,5434	1.732μ
a_6	$40^\circ 35'$	1,5386	2.020μ

Prisma Nr. 7.

Borat-Crown.

Schmelznummer: S. 204.

Brechender Winkel: $C = 59^\circ 58'$. $K = 5,944 \mu$; a_1 ist 8. Ordnung.

Benennung	α	n	λ
$H\gamma$	$38^\circ 59 \frac{1}{2}'$	1,5212	0.434μ
F	$33'$	1,5160	0.485μ
D	$3'$	1,5103	0.590μ
C	$37^\circ 48'$	1,5075	0.656μ
a_1	$38'$	1,5056	0.741μ
b_1	$33'$	1,5046	0.792μ
a_2	$27'$	1,5034	0.847μ
b_2	$21'$	1,5023	0.913μ
a_3	$13 \frac{1}{2}'$	1,5010	0.990μ
b_3	$6'$	1,4994	1.080μ
a_4	$36^\circ 59'$	1,4981	1.185μ
b_4	$49 \frac{1}{2}'$	1,4963	1.320μ
a_5	$36 \frac{1}{2}'$	1,4937	1.484μ
b_5	$19'$	1,4903	1.695μ
a_6	$35^\circ 52'$	1,4851	1.977μ

Prisma Nr. 9.

Kalk-Silicat-Crown.

Schmelznummer: O. 1092.

Brechender Winkel: $C = 60^\circ 0'$. $K = 5,499 \mu$; a_1 ist 7. Ordnung.

Benennung	α	n	λ
$H\gamma$	$39^\circ 36'$	1,5276	0.434μ
F	$11'$	1,5229	0.485μ
D	$38^\circ 40'$	1,5170	0.590μ
C	$25'$	1,5141	0.656μ
a_1	$7'$	1,5107	0.786μ
b_1	$1'$	1,5096	0.846μ
a_2	$37^\circ 55'$	1,5084	0.917μ
b_2	$49'$	1,5073	1.000μ
a_3	$42 \frac{1}{2}'$	1,5060	1.100μ
b_3	$35'$	1,5046	1.222μ
a_4	$27'$	1,5031	1.375μ
b_4	$16 \frac{1}{2}'$	1,5010	1.572μ
a_5	$3'$	1,4985	1.832μ
b_5	$36^\circ 42'$	1,4944	2.200μ

Nr. 10.

Wasser. ¹⁾ (12° C.)Brechender Winkel des Flüssigkeits-
prismas $C = 60^\circ 12'$. $K = 5,662 \mu$; a_1 ist 8. Ordnung.

Benennung	α	n	λ
$H\gamma$	$24^\circ 16\frac{1}{2}'$	1,3404	0.434 μ
F'	2'	1,3373	0.485 „
D	$23^\circ 42\frac{1}{2}'$	1,3330	0.590 „
C	$34\frac{1}{2}'$	1,3312	0.656 „
a_1	28'	1,3299	0.708 „
b_1	24'	1,3291	0.755 „
a_2	20'	1,3282	0.808 „
b_2	$14\frac{1}{2}'$	1,3270	0.871 „
a_3	9'	1,3258	0.943 „
b_3	3'	1,3245	1.028 „
a_4	$22^\circ 56'$	1,3230	1.130 „
b_4	47'	1,3210	1.256 „

Nr. 11.

Schwefelkohlenstoff. (15° C.)

 $C = 60^\circ 12'$. $K = 6,987 \mu$; a_1 ist 9. Ordnung.

Benennung	α	n	λ
$H\gamma$	$54^\circ 27'$	1,6784	0.434 μ
F'	$52^\circ 1'$	1,6550	0.485 „
C	$49^\circ 32'$	1,6307	0.590 „
D	$48^\circ 38'$	1,6217	0.656 „
a_1	$47^\circ 32'$	1,6104	0.777 „
b_1	16'	1,6077	0.823 „
a_2	0'	1,6049	0.873 „
b_2	$46^\circ 46'$	1,6025	0.931 „
a_3	31'	1,6000	0.999 „
b_3	19'	1,5978	1.073 „
a_4	8'	1,5960	1.164 „
b_4	$45^\circ 57'$	1,5940	1.270 „
a_5	47'	1,5923	1.396 „
b_5	37'	1,5905	1.552 „
a_6	27'	1,5888	1.745 „
b_6	18'	1,5872	1.998 „

Nr. 12.

Xylol. (14° C.)

 $C = 60^\circ 12'$. $K = 6,584 \mu$; a_1 ist 8. Ordnung.

Benennung	α	n	λ
$H\gamma$	$38^\circ 52'$	1,5170	0.434 μ
F'	2'	1,5075	0.485 „
D	$37^\circ 4'$	1,4965	0.590 „
C	$36^\circ 42'$	1,4922	0.656 „
a_1	$8\frac{1}{2}'$	1,4857	0.823 „
b_1	2'	1,4845	0.878 „
a_2	$35^\circ 56'$	1,4834	0.940 „
b_2	50'	1,4822	1.012 „
a_3	43'	1,4808	1.096 „
b_3	$36\frac{1}{2}'$	1,4795	1.195 „
a_4	$31\frac{1}{2}'$	1,4784	1.316 „
b_4	26'	1,4775	1.461 „
a_5	22'	1,4768	1.645 „
b_5	$17\frac{1}{2}'$	1,4760	1,881 „

Nr. 13.

Benzol. (12° C.)

 $C = 60^\circ 12'$. $K = 6,483 \mu$; a_1 ist 8. Ordnung.

Benennung	α	n	λ
$H\gamma$	$39^\circ 51'$	1,5281	0.434 μ
F'	$38^\circ 55'$	1,5276	0.485 „
D	$37^\circ 51'$	1,5054	0.590 „
C	26'	1,5008	0.656 „
a_1	$36^\circ 49\frac{1}{2}'$	1,4938	0.810 „
b_1	42'	1,4922	0.864 „
a_2	34'	1,4907	0.926 „
b_2	28'	1,4896	0.997 „
a_3	21'	1,4882	1.080 „
b_3	15'	1,4870	1.178 „
a_4	10'	1,4861	1.297 „
b_4	$4\frac{1}{2}'$	1,4849	1.439 „
a_5	$35^\circ 59\frac{1}{2}'$	1,4840	1.621 „
b_5	$54\frac{1}{2}'$	1,4832	1.850 „

1) Der starken Absorption wegen konnte die Dispersion nur bis $\lambda = 1,256 \mu$ verfolgt werden.

Nr. 14.

Quarz¹⁾ (ordinärer Strahl). $C = 60^\circ 2'$. $K = 5,871 \mu$; a_1 ist 7. Ordnung.

Benennung	α	n	λ
$H\gamma$	$41^\circ 59\frac{1}{2}'$	1,5538	0,434 μ
F	$38'$	1,5499	0,485 „
G	$7'$	1,5442	0,590 „
C	$40^\circ 54'$	1,5419	0,656 „
a_1	$31'$	1,5376	0,839 „
b_1	$25'$	1,5364	0,904 „
a_2	$19'$	1,5353	0,979 „
b_2	$12\frac{1}{2}'$	1,5342	1,067 „
a_3	$4'$	1,5325	1,174 „
b_3	$39^\circ 56'$	1,5310	1,305 „
a_4	$44\frac{1}{2}'$	1,5287	1,468 „
b_4	$27'$	1,5257	1,679 „
a_5	$5'$	1,5216	1,957 „
b_5	$38^\circ 35'$	1,5160	2,348 „

Nr. 15.

Steinsalz²⁾, $C = 60^\circ 2'$. $K = 5,746 \mu$; a_1 ist 7. Ordnung.

Benennung	α	n	λ
$H\gamma$	$42^\circ 37'$	1,5607	0,434 μ
F	$41^\circ 56'$	1,5531	0,485 „
D	$7'$	1,5441	0,590 „
C	$40^\circ 47'$	1,5404	0,656 „
a_1	$18'$	1,5350	0,819 „
b_1	$10\frac{1}{2}'$	1,5335	0,883 „
a_2	$4'$	1,5323	0,955 „
b_2	$39^\circ 58'$	1,5313	1,043 „
a_3	$52'$	1,5302	1,147 „
b_3	$47'$	1,5292	1,275 „
a_4	$42'$	1,5283	1,434 „
b_4	$37'$	1,5273	1,640 „
a_5	$33'$	1,5265	1,914 „
b_5	$27'$	1,5255	2,296 „
a_6	$20'$	1,5242	2,870 „
b_6	$9'$	1,5221	3,826 „
a_7	$38^\circ 47'$	1,5179	5,746 „

Nr. 16.

Flussspath³⁾ $C = 59^\circ 59'$. $K = 6,655 \mu$; a_1 ist 9. Ordnung.

Benennung	α	n	λ	Benennung	α	n	λ
$H\gamma$	$32^\circ 5'$	1,4398	0,434 μ	a_4	$7\frac{1}{2}'$	1,4284	1,110 μ
F	$31^\circ 52'$	1,4372	0,485 „	b_4	$5'$	1,4279	1,212 „
D	$36'$	1,4340	0,590 „	a_5	$2'$	1,4273	1,332 „
C	$29'$	1,4325	0,656 „	b_5	$30^\circ 59'$	1,4267	1,480 „
a_1	$21\frac{1}{2}'$	1,4312	0,740 „	a_6	$55'$	1,4260	1,666 „
b_1	$19\frac{1}{2}'$	1,4308	0,784 „	b_6	$50'$	1,4248	2,902 „
a_2	$17\frac{1}{2}'$	1,4304	0,834 „	a_7	$44'$	1,4234	2,221 „
b_2	$15\frac{1}{2}'$	1,4300	0,889 „	b_7	$32'$	1,4214	2,663 „
a_3	$12\frac{1}{2}'$	1,4295	0,952 „	a_8	$13'$	1,4170	3,332 „
b_3	$10\frac{1}{2}'$	1,4289	1,024 „				

1) Das untersuchte Prisma war so geschlossen, dass bei der Minimumstellung die Strahlen dasselbe in der Richtung der optischen Axe durchliefen. Seine Kantenlänge betrug nur 23 mm.

2) Die Flächen des Prismas waren so weit eben, dass der brechende Winkel auf $1'$ genau bestimmt werden konnte.

3) Die Kantenlänge des Prismas betrug 5,5 cm.

Discussion der Versuchsergebnisse.

Eine eingehende Betrachtung der vorstehenden Tabellen oder ein Blick auf die Dispersionscurven lehrt uns, dass die untersuchten Stoffe hinsichtlich ihres optischen Verhaltens im Ultrarothern beträchtliche Verschiedenheiten aufweisen.

Bei den leichteren Flintgläsern (O. 451 und O. 561) sowie bei dem Steinsalz besitzt die Dispersionscurve für längere Wellen nahezu constante Neigung gegen die horizontale Axe der λ ; eine Eigenschaft, die bereits von Hrn. Langley am Flintglas und Steinsalz beobachtet wurde. Dagegen zeigen Quarz, Fluorit und die sämmtlichen Crown-Gläser in ihren Dispersionscurven deutlich erkennbare Inflexionspunkte, welche insbesondere bei den Borat- und Phosphat-Gläsern (S. 179 und S. 204) stark hervortreten.

Bemerkenswerth ist ferner die Dispersionscurve des Wassers wegen der ausserordentlich geringen Abnahme der Dispersion mit wachsender Wellenlänge.

Vor allem aber sind es drei Stoffe, deren Dispersionscurven sich dem Charakter nach vollkommen von denen aller übrigen Substanzen unterscheiden. Schon bei der Aufnahme des Energiespectrums von Schwefelkohlenstoff (s. Fig. 5), Xylol und Benzol hatte sich die merkwürdige Thatsache ergeben, dass die Abstände der Interferenzstreifen, anstatt wie bei den übrigen Substanzen ein Minimum der Breite zu erreichen, mit wachsender Wellenlänge ständig abnahmen. In den mit Hülfe der Energiespectren entworfenen Dispersionscurven documentirte sich diese Erscheinung dadurch, dass mit wachsender Wellenlänge der Brechungsindex mehr und mehr einem constanten Werth zustrebte.

Es wurde hierdurch nahe gelegt, auf die Dispersion dieser drei Stoffe die zweiconstantige Cauchy'sche Gleichung:

$$(a) \quad n = \alpha_1 + \frac{\alpha_2}{\lambda^2}$$

anzuwenden. Zur Berechnung der Constanten α_1 und α_2 wurden nur die Brechungsindices zweier Linien (meist F und C) herangezogen. Die mit Hülfe der Gleichung (a) berechneten Werthe sind in der folgenden Tabelle neben die beobachteten gestellt. Des Contrastes halber, sind noch für zwei

weitere Stoffe, nämlich Wasser und eines der Crowngläser (S. 179) die entsprechenden Angaben hinzugefügt.

	Schwefelkohlenstoff		Xylol		Benzol		Glas (S. 179)		Wasser	
α_1	1,5835		1,4736		1,4808		1,5475		1,3238	
α_2	0,01680		0,00810		0,00870		0,00485		0,00318	
n	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.
$\lambda = 0,5$ „	1,6507	1,6507	1,5059	1,5060	1,5152	1,5154	1,5663	1,5669	1,3365	1,3365
$\lambda = 0,75$ „	1,6032	1,6032	1,4880	1,4880	1,4960	1,4960	1,5566	1,5562	1,3292	1,3294
$\lambda = 1,0$ „	1,6002	1,6003	1,4822	1,4817	1,4895	1,4893	1,5522	1,5524	1,3249	1,3276
$\lambda = 1,5$ „	1,5910	1,5910	1,4772	1,4772	1,4844	1,4845	1,5463	1,5497	—	—
$\lambda = 2,0$ „	1,5875	1,5877	1,4756	1,4756	1,4830	1,4828	1,5390	1,5487	—	—

Man erkennt, dass für Schwefelkohlenstoff, Xylol und Benzol die Uebereinstimmung zwischen den beobachteten Werthen eine nahezu vollkommene ist, während die Gleichung (a) durchaus nicht den Verlauf der Dispersion in den übrigen Stoffen richtig wieder gibt.

Bekanntlich führt Maxwell's electromagnetische Lichttheorie zu dem Satz, dass die Dielectricitätsconstante eines Körpers gleich dem Quadrat seines Brechungsexponenten für unendlich lange Wellen sein muss. Man war bis vor Kurzem darauf angewiesen, diesen Brechungsexponenten durch Extrapolation aus einer Dispersionsformel zu bestimmen und hat sich zu diesem Zweck allgemein der Cauchy'schen Gleichung (a) bedient. Hierbei hat sich für eine grosse Zahl der untersuchten Stoffe, z. B. Glas, Quarz, Flussspath, Steinsalz, Wasser die geforderte Uebereinstimmung nicht ergeben.

Aus unseren Versuchsergebnissen folgt aber, dass für diese Stoffe die Extrapolation nach der Cauchy'schen Gleichung schon innerhalb des Bereiches der beobachteten Wellenlängen durchaus unzulässig ist. Es lässt sich also aus der erwähnten Abweichung kein Beweis gegen die Richtigkeit der Maxwell'schen Theorie ableiten.¹⁾

1) In zwei kürzlich erschienenen Abhandlungen gelang es Hrn. L. Arons und mir den Nachweis zu liefern, dass bei Benutzung sehr langer, d. h. electrischer Wellen, dass Maxwell'sche Gesetz auch für diese Stoffe erfüllt ist. Wied. Ann. 42. p. 581 u. 44. p. 206. 1891.

Andererseits zeigen die mitgetheilten Messungen an Schwefelkohlenstoff, Xylol und Benzol, dass bei diesen Stoffen gegen die Extrapolation, wenigstens auf dem unseren Beobachtungen zugänglichen Gebiet, nichts einzuwenden ist; in diesen Fällen aber führt auch die besagte Extrapolation bis $\lambda = \infty$ zu Werthen, die der Maxwell'schen Beziehung genügen.

Einige diesbezügliche Daten sind in dem Folgenden zusammengestellt. Die Dielectricitätsconstanten sind von Hopkinson¹⁾, Arons und Rubens²⁾ und Silow³⁾ beobachtet; ihre Quadratwurzeln unterscheiden sich nicht wesentlich von den Constanten α_1 der Gleichung (a), welche, die Gültigkeit dieser Gleichung vorausgesetzt, dem Werth des Brechungsexponenten für unendlich lange Wellen gleich sind.

Stoff	Dielectricitäts- constante μ	$\sqrt{\mu}$	$\alpha_1 = n_\infty$
Schwefel- Kohlenstoff	2,67	1,63	1,5835
Xylol	2,35	1,53	1,4736
Benzol	2,20	1,48	1,4806

Vergleich der Versuchsergebnisse mit den Beobachtungen von Mouton und Langley.

Da die Versuche der Hrn. Mouton und Langley nach Methoden vorgenommen wurden, die von der hier in Anwendung gebrachten wesentlich verschieden sind, ist es von Interesse, ihre Resultate den unsrigen gegenüber zu stellen.

Es gelang Hrn. Mouton, fünf Punkte der Dispersionscurve des Quarzes im Ultrarothern zu bestimmen; er fand die zugehörigen Brechungsexponenten der Wellenlängen:

$$\begin{aligned}\lambda &= 0,88 \mu \\ &1,08 \text{ „} \\ &1,45 \text{ „} \\ &1,77 \text{ „} \\ &2,14 \text{ „}\end{aligned}$$

Aus der von mir entworfenen Dispersionscurve habe ich durch Interpolation die Werthe des Brechungsexponenten für

1) Hopkinson, Proc. Roy. Soc. **43**. p. 156. 1887.

2) Arons u. Rubens, l. c. p. 591.

3) Silow, Pogg. Ann. **156**. p. 389. 1885.

die gleichen Wellenlängen bestimmt, und mit den Angaben des Hrn. Mouton in nachstehender Tabelle verglichen.

λ	Brechungsindex n		$\delta \cdot 10^4$
	Mouton	Rubens	
0,88 μ	1,5371	1,5369	- 2
1,08 „	1,5338	1,5340	+ 2
1,45 „	1,5289	1,5289	0
1,77 „	1,5247	1,5245	- 2
2,14 „	1,5191	1,5190	- 1

In einer zweiten Tabelle sind Hrn. Langley's Beobachtungen am Steinsalz enthalten, und die von mir durch Interpolation gefundenen entsprechenden Werthe des Brechungsindex diesen an die Seite gestellt.

λ	Brechungsindex n		$\delta \cdot 10^4$
	Langley	Rubens	
0,485 μ	1,5532	1,5531	- 1
0,590 „	1,5442	1,5441	- 1
0,656 „	1,5405	1,5404	- 1
1,178 „	1,5301	1,5300	- 1
1,767 „	1,5272	1,5269	- 3
2,356 „	1,5254	1,5253	- 1
2,945 „	1,5243	1,5241	- 2
3,534 „	1,5227	1,5227	0
4,123 „	1,5215	1,5214	- 1
4,712 „	1,5201	1,5202	+ 1
5,301 „	1,5186	1,5189	+ 3

Ich darf wohl sagen, dass in beiden Fällen die Uebereinstimmung eine recht gute zu nennen ist.

Bestimmung der Absorption.

Um zu untersuchen, ob sich das abweichende Verhalten der Mehrzahl der untersuchten Stoffe von der Cauchy'schen Theorie durch die Absorption erklären lasse, habe ich diese sämtlichen Substanzen auf ihre Durchlässigkeit für ultraroth Strahlen von verschiedener Wellenlänge geprüft.

Die Strahlen eines Argandbrenners wurden durch eine Concentrationslinse aus Steinsalz auf dem Spalt des Spectrometers vereinigt, dessen Linsen und Prisma aus Flussspath-

stücken bestanden. Auf einem Schlitten konnte nach Belieben eine dickere oder dünnere planparallele Platte des zu untersuchenden Materials vor den Spalt geschoben und auf diese Weise in den Strahlengang eingeschaltet werden. Durch Benutzung zweier Platten von verschiedener Dicke wurden die infolge der Reflexion auftretenden Fehler eliminirt und das Verhältniss der beim Einschalten der beiden Platten beobachteten Ausschläge lieferte in Combination mit der sphärometrisch gemessenen Dickendifferenz der beiden Platten, ohne weiteres die Absorptionsconstante k .

k ist durch die Gleichung defnirt:

$$i = J \cdot e^{-k \cdot d},$$

worin d die Dickendifferenz der beiden Platten in Centimetern, i und J die Intensitäten der Strahlung, resp. die ihnen proportionalen Ausschläge des Galvanometers bedeuten, wenn sich die dickere, resp. dünnere Platte vor dem Spalt befindet. k ist somit gleich der reciproken Weglänge in Centimetern, welche ein Strahl in dem betreffenden Medium zurücklegen muss, um auf $1/e$ seiner Intensität geschwächt zu werden.

Zur Untersuchung der Absorption in den Flüssigkeiten, verwendete ich ein planparalleles, etwa 1 cm weites Absorptionsgefäss. Auf der einen Seite desselben war als Schulz'scher Körper eine Flussspathplatte, deren Flächen parallel zu den Wänden des Gefässes standen, in die Flüssigkeit eingelassen. Da sich die Absorption im Flussspath innerhalb der beobachteten Spectralgebiete als unmerklich klein erwies¹⁾ und der Brechungsindex der Flüssigkeiten nicht wesentlich von demjenigen des Fluorits verschieden war, ging die Dicke der Flussspathplatte ohne weitere Correction als Dickendifferenz der beiden Flüssigkeitsschichten in die Rechnung ein.

Die Resultate sämmtlicher Beobachtungen sind in der folgenden Tabelle (p. 260) zusammengestellt.

Man erkennt, dass die drei Stoffe Schwefelkohlenstoff, Xylol und Benzol, deren Dispersion sich durch die Cauchy'sche Gleichung (a) darstellen liess, hinsichtlich ihrer Absorption den anderen Körpern gegenüber durchaus keine Sonder-

1) Das Gleiche wurde für Steinsalz festgestellt.

stellung einnehmen. Schwefelkohlenstoff ist auf dem untersuchten Spectralgebiet nahezu vollkommen durchlässig, während Xylol und Benzol stärkere Absorption zeigen, als die untersuchten Borat- und Phosphatgläser, in deren Dispersionscurven stark hervortretende Inflexionspunkte vorhanden sind.

Wellenlänge λ	0,7 μ	0,95 μ	1,1 μ	1,4 μ	1,7 μ	2,0 μ	2,3 μ	2,5 μ	2,7 μ	2,9 μ	3,1 μ
S. 163	0,00	—	0,02	—	0,01	—	0,01	—	0,06	0,25	0,51
O. 500	0,00	—	0,00	—	0,00	—	0,00	0,01	0,08	0,30	0,63
O. 469	0,00	—	0,02	—	0,01	0,02	0,02	0,03	0,11	0,41	0,69
O. 451	0,00	—	0,01	—	0,02	0,05	0,08	0,18	0,25	0,62	1,09
O. 1143	0,02	—	0,03	—	0,05	0,07	0,11	0,17	0,34	0,75	1,31
O. 1151	0,02	—	0,01	0,01	0,02	0,06	0,11	0,23	0,29	0,79	1,15
S. 204	0,00	0,01	0,06	0,10	0,16	0,21	0,37	0,85	1,25	1,73	—
O. 1092	0,01	0,04	0,05	0,01	0,01	0,09	0,20	0,34	0,51	0,73	1,24
S. 179	—	0,02	0,05	0,10	0,18	0,40	0,71	0,14	1,69	—	—
Quarz	0,00	—	0,00	—	0,00	—	0,02	—	0,08	0,13	0,21
Wasser	0,08	0,11	0,38	1,09	—	—	—	—	—	—	—
Schwefelkohlenst.	0,00	—	0,02	—	0,02	—	0,00	—	0,07	—	0,05
Xylol	0,01	—	0,12	0,25	0,37	0,85	0,87	0,95	—	—	—
Benzol	0,03	0,05	0,07	0,14	0,42	0,63	0,83	1,05	—	—	—

Auf den ersten Anblick scheint dieses Resultat mit der von Hrn. H. von Helmholtz entwickelten Dispersionstheorie in Widerspruch zu stehen; indessen lehrt eine eingehendere Betrachtung der vorstehenden Zahlen, dass bei sämtlichen untersuchten Substanzen und für alle Wellenlängen, für welche die Brechungsindices bestimmt werden konnten, die Absorption nicht hinreichend gross ist, um die Dispersion merklich zu beeinflussen.

Bekanntlich führt die genannte Theorie zu der Beziehung zwischen Brechungsexponent n , Extinctionscoefficient x und Wellenlänge λ :

$$(b) \quad n^2 - x^2 = 1 - P\lambda^2 + Q \frac{\lambda^4 (\lambda^2 - \lambda_m^2)}{(\lambda^2 - \lambda_m^2)^2 + \alpha^2 \lambda^2}.$$

Nun ergeben sich aber die Extinctionscoefficienten x aus den in der Tabelle enthaltenen Constanten k durch Division durch 4π und Multiplication mit λ , worin λ in Centimetern zu rechnen ist. Die Zahlen x würden also auf dem ganzen, unserer Untersuchung zugänglichen Gebiet, nicht den Betrag von $\frac{1}{10000}$ erreichen. Es ist daher in allen Fällen x^2 gegen n^2 vollkommen zu vernachlässigen.

Die Gleichung (b) liefert uns alsdann eine Beziehung zwischen dem Brechungsexponenten und der Wellenlänge.

Ich halte es für unzweifelhaft, dass man bei Benutzung einer genügenden Zahl von Punkten der Dispersionscurve und durch Anwendung eines geeigneten Rechenverfahrens, die vier Constanten P , Q , λ_m und a so wird bestimmen können, dass die Gleichung (b), innerhalb der Fehlergrenzen, den sämtlichen Beobachtungen genügt. Indessen wäre auf eine derartige Bestätigung nicht viel Werth zu legen, da ohne Zweifel auch anders gebildete vierconstante Gleichungen dasselbe leisten würden.

Chemische Zusammensetzung der Gläser von Schott
und Genossen.

S. 179 Mittleres Phosphat-Crown	Wesentlicher Bestandtheile: Ueberwiegend Phosphorsäure, dann Baryt und Thonerde			
S. 204 Borat-Crown	Wesentliche Bestandtheile: Ueberwiegend Borsäure, dann Alkalie, Thonerde und etwas Bleioxyd			
O. 1143 Schweres Baryt-Crown	Etwa 50 Proc. Kieselsäure, ferner Baryt, Alkalie und Zinkoxyd			
O. 1092 Leichtes Baryt-Crown	K ₂ O	15,0	Proc.	Mn ₂ O ₃ 0,1 Proc.
	Na ₂ O	5,0	„	As ₂ O ₃ 0,4 „
	Ba O	9,6	„	B ₂ O ₃ 2,5 „
	Zn O	2,0	„	Si O ₂ 65,4 „
O. 1151 Silicat-Crown mit hoher Dispersion	Pb O	13,3	Proc.	As ₂ O ₃ 0,2 Proc.
	Zn O	2,0	„	Mn O ₂ 0,1 „
	Na ₂ O	15,7	„	Si O ₂ 68,7 „
O. 451 Gewöhnliches Leichtflint	Pb O	36,0	Proc.	Mn ₂ O ₃ 0,06 Proc.
	K ₂ O	8,3	„	As ₂ O ₃ 0,3 „
	Na ₂ O	1,0	„	Si O ₂ 53,7 „
O. 469 Schweres Silicat-Flint	Pb O	52,6	Proc.	Mn ₂ O ₃ 0,09 Proc.
	K ₂ O	6,5	„	As ₂ O ₃ 0,3 „
	Na ₂ O	0,5	„	Si O ₂ 40,0 „
O. 500 Schweres Silicat-Flint	Pb O	67,5	Proc.	As ₂ O ₃ 0,2 Proc.
	K ₂ O	3,0	„	Si O ₂ 29,26 „
	Mn ₂ O ₃	0,04	„	
S. 163 Schwerstes Silicat-Flint	Pb O	78,0 Proc.		
	Si O ₂	21,9 „		
	As ₂ O ₃	0,1 „		

Berlin, Physik. Inst. d. Univ., December 1891.

IV. Ueber Härtemessung, insbesondere an plastischen Körpern; von F. Auerbach.

Vor Jahresfrist habe ich¹⁾ eine Methode angegeben und einen sie realisirenden Apparat beschrieben, mittelst dessen es möglich ist, exacte und vergleichbare Werthe für die Härte der Körper zu erhalten. An einigen Beispielen habe ich dies erläutert, ohne die dabei gefundenen Zahlen bereits als endgültige hinstellen zu wollen. Dieselbe Bemerkung bleibt auch für die hier mitzutheilenden Versuche in Geltung, auch die hier anzugebenden Zahlen werden möglicher Weise noch, wenn auch wahrscheinlich nur unwesentlich, zu modificiren sein. Der Zweck derselben ist vielmehr der, zu zeigen, wie sich die Härtemessung gestaltet, wenn die betreffenden Stoffe nicht, wie die in der ersten Abhandlung untersuchten, spröde, sondern plastisch sind. Solche Stoffe sind Steinsalz und Flussspath. Presst man eine ebene Fläche und eine Kugelfläche aus einem dieser beiden Stoffe in der bei meinem Apparat stattfindenden Weise gegeneinander, so erhält man nicht, wie bei Glas oder Quarz, einen *Sprung*, sondern eine bleibende Deformation von stetigem Charakter, nämlich auf der Platte eine *Mulde*, auf der Linse eine *Abplattung*. Diese Deformation wächst mit dem Drucke, ein kritischer Punkt (wie bei den spröden Körpern der Eintritt des Sprunges) ist nicht vorhanden, und man sieht nicht ein, wie man hier die als Druck auf die Flächeneinheit im kritischen Augenblick definirte Härte solle ermitteln können. Zwar ist nach der Auffassung von Hertz der kritische Punkt bei plastischen Körpern derjenige, wo die bleibende Deformation beginnt. Es ist aber schon von vornherein einzusehen — und die Beobachtungen bestätigen es — dass die Lage dieses Punktes in hohem Grade von der Feinheit der Beobachtung abhängt, dass sie nur, ähnlich wie die Elasticitätsgrenze bei der Dehnung, durch eine Uebereinkunft geregelt werden könnte, während, wenn man hiervon absehen wollte, die Härtemessung wieder

1) F. Auerbach, Gött. Nachr. p. 518. 1890. Wied. Ann. 43. p. 61. 1891.

auf die Stufe des Schätzens, ähnlich wie bei der Methode des Ritzens, herabgedrückt wird; in keinem Falle aber könnte man eine derartige Härtemessung für plastische Körper der für spröde Körper nunmehr gesicherten ebenbürtig zur Seite stellen. Trotzdem würde man sich hierin finden müssen, wenn, wie es den Anschein hat, ein anderer brauchbarer Druckwerth als der der beginnenden Deformation entsprechende bei plastischen Körpern nicht existirte. Dass ein solcher existirt, dass man infolge dessen die Härtemessung bei plastischen Körpern ebenso exact wie bei spröden ausführen kann, und dass dabei die Uebereinstimmung des Härtebegriffs gewahrt bleibt, soll im Folgenden gezeigt werden.

Flussspath.

Das Material rührte aus den Vorräthen der hiesigen Firma Zeiss her und stammte aus dem Berner Oberland. Die Platten und die ebenen Grundflächen der Linsen entsprachen den Oктаederflächen, die Krümmungsradien ρ dreier verschiedener Linsen betrugen bez. 3, 5 und 10 mm.

Zunächst sei für zwei Werthe von ρ je eine vollständige Versuchsreihe angeführt. Sie entsprechen den auf p. 86 der ersten Abhandlung stehenden, auf Glas und Quarz bezüglichen Tabellen, enthalten wie dort die in willkürlichen Einheiten ausgedrückten und deshalb in Klammern eingeschlossenen Grössen p (Gesamtdruck), d (Durchmesser der Druckfläche), q (Quotient p/d^3), ausserdem aber noch den durch den Quotienten p/d^2 dargestellten Druck p_1 auf die Flächeneinheit, den Durchmesser d_0 der Druckfläche nach jedesmaligem Aufheben des Druckes und nach Verschwinden der elastischen Nachwirkung; auch der Werth von d ist nicht der unmittelbar nach Herstellung des betreffenden Druckes beobachtete, sondern derjenige, welcher sich nach Ablauf der positiven Nachwirkungerscheinung einstellte und eine weitere Zunahme nicht erkennen liess; es muss jedoch bemerkt werden, dass nur in einigen Fällen das Eintreten der Constanz abgewartet wurde, wozu mehrere Stunden und bis zu einem Tage erforderlich war, dass in diesen Fällen festgestellt wurde, welcher Bruchtheil der ganzen Nachwirkung — es war dies der bei weitem grösste — auf einen bestimmten Zeitraum, z. B. die ersten 15 Minuten

entfiel, und dass hiernach in den übrigen Fällen aus dem nach 15 Minuten beobachteten Werthe von d sein wahrer Werth berechnet wurde. Der Werth von d_0 ist nur für die ersten Beobachtungen angegeben, weil bei den späteren Drucken Platte und Linse infolge der beträchtlichen Deformation nach der Entlastung nicht mehr zur Berührung gelangen und das mikroskopische Bild hier wesentlich modificirt wird.

1. $\rho = 3$.Anfangswerth von $d_0 = 1.2$.

$ p $	$ d $	100 $ q $	10 $ p_1 $	$ d_0 $
11	2.0	138	28	1.4
38	3.4	97	33	1.8
88	5.0	70	35	2.2
188	6.8	61	41	2.5
354	9.5	41	39	3.0
554	10.8	44	48	—
854	12.9	39	52	—
1354	15.8	34	54	—
1987	19.1	28	54	—
2487	21.3	25	54	—

2. $\rho = 10$.Anfangswerth von $d_0 = 1.8$.

$ p $	$ d $	100 $ q $	10 $ p_1 $	$ d_0 $
11	3.0	41	12	1.9
38	4.8	35	17	2.5
138	7.9	27	22	2.7
354	11.5	23	27	2.8
654	14.7	20	30	3.0
1154	18.4	18	34	3.8
1987	23.5	15	36	—
2687	27.4	13	36	—

Wie man sieht, ist hier die Grösse q nicht, wie bei spröden Körpern, constant, sie nimmt vielmehr sehr stark und (bis auf einen einzigen vielleicht auf Beobachtungsfehler zurückzuführenden Fall) ununterbrochen ab, in der ersten Reihe bis auf $\frac{1}{6}$, in der zweiten bis auf $\frac{1}{3}$ des ersten Werthes, und diese Abnahme würde bei weiterer Ausdehnung der Reihen sich unverändert fortsetzen. Mit anderen Worten, *die Druckfläche wächst hier viel schneller* als nach dem bei spröden Körpern bis hart an die Sprungbildung gültigen Gesetze; ein Verhalten, über welches man sich nicht wundern darf, da man

sich hier, wie die veränderte Grösse von d_0 beweist, schon von der ersten Zeile der Tabellen ab *ausserhalb des Gebietes der elastischen Vollkommenheit* bewegt. Die Druckfläche während des Druckzustandes entspricht eben hier nicht ausschliesslich dem herrschenden Drucke, sondern sie setzt sich aus zwei Theilen, einem permanenten und einem temporären, zusammen, und wenn man auch nicht sagen kann, in welcher Weise diese Superposition stattfindet, so folgt doch unmittelbar, dass das Wachsthum ein schnelleres sein muss, als die Theorie für elastisch vollkommene Körper fordert. Nach welchem Gesetze dieses Wachsthum sich regelt, lehrt das Verhalten von p_1 . Diese Grösse nimmt zwar anfangs, wenn auch langsamer als bei spröden Körpern, zu, *nähert sich aber mehr und mehr einem constanten Werthe, welchen sie schliesslich erreicht*; in dem weiten Intervalle von $p = 1200$ bis $p = 2500$ (erste Tabelle), bez. von $p = 1600$ bis $p = 2700$ (zweite Tabelle) ist der Druck auf die Flächeneinheit constant. Das Material verändert sich also successive derart dauernd, dass es nie in die Lage kommt, eine grössere als eine ganz bestimmte Beanspruchung (d. h. Druck auf die Flächeneinheit) erdulden zu müssen. Wenn es also auch bei Flussspath nicht zur Trennung der Theilchen, zur Bildung eines Sprunges kommt, so gibt es doch auch hier eine kritische Beanspruchung, welche derjenigen bis auf unendlich Kleines entspricht, bei welcher man die Trennung der Theilchen zu erwarten haben würde. Diese Auffassung erhält eine greifbare Bestätigung in der Thatsache, dass, wenn man die Drucksteigerung zu rasch oder stossweise vornimmt, Sprungfragmente auftreten, und dass der Werth von p_1 , bei welchem dies der Fall ist, so ziemlich mit dem obigen Grenzwert von p_1 übereinstimmt — eine gute Uebereinstimmung ist nicht zu verlangen, da die letztgedachte Behandlungsweise sich mit der gewöhnlich geübten, exacten und vorsichtigen, nicht messen kann.

Ein plastischer Körper hat ausser dem hier gefundenen noch einen anderen kritischen Punkt, nämlich denjenigen Werth von p_1 , bei welchem die bleibende Deformation beginnt, und dieser Werth würde bei strengem Anschluss an die Auffassung von Hertz bei plastischen Körpern als Härte zu bezeichnen sein. Die obigen Tabellen weisen schon bei

der kleinsten benutzten Belastung, für welche eigens zu diesem Zwecke besondere Einrichtungen vorgesehen werden mussten, eine bleibende Veränderung von d_0 auf. Sie ist allerdings geringfügig, in einigen anderen Versuchsreihen liess sie sich sogar überhaupt nicht constatiren, und es ist daher zu schliessen, dass z. B. für den Fall $\varrho = 10$ die Elasticitätsgrenze sehr nahe durch den Werth $[p_1] = 12$, vielleicht durch den Werth $[p_1] = 11$ gegeben sei. Diese Feststellung bezieht sich aber nur auf den vorliegenden Apparat, insbesondere auf das Mikroskop desselben, und es liegt kein Grund zu der Annahme vor, dass sich nicht bei noch günstigerer Beobachtungsweise eine bleibende Veränderung schon bei einem weit kleineren Druck, vielleicht bei dem halben, würde constatiren lassen. Man müsste also, um einen Anhaltspunkt zu gewinnen, ebenso verfahren, wie es z. B. für die Feststellung der Elasticitätsgrenze bei der Längsdehnung geschieht, nämlich diejenige dauernde Veränderung, welche man schon als solche betrachten will, durch Uebereinkunft festzusetzen. Damit würde aber die Härtemessung diejenige Bedeutung, welche sie bei spröden Körpern nach der neuen Definition und Methode gewonnen hat, bei plastischen Körpern wieder völlig einbüssen. Die angestellte Betrachtung ist so naheliegend, dass wohl auch Hertz die Heranziehung der Elasticitätsgrenze zur Definition vermieden haben würde, wenn er in der Lage gewesen wäre, über einen anderen brauchbaren Werth von p_1 zu verfügen. Das war aber nicht der Fall, da man gar nicht von vornherein mit Bestimmtheit vermuthen konnte, dass den plastischen Stoffen ein vollkommenes Anpassungsvermögen an die höchste zulässige Beanspruchung zukomme; erst das Experiment konnte zeigen, dass nur zwei Fälle möglich sind: entweder, die Beanspruchung (p_1) wächst immer weiter, und dann muss einmal ein Sprung eintreten, oder sie erreicht einen constanten Werth, dann tritt ein Sprung nicht, oder gewissermaassen erst im Unendlichen ein; der kritische Werth von p_1 aber ist in beiden Fällen exact bestimmbar, die Härtemessung ist stets möglich.¹⁾

1) Wie ich bei nochmaliger Durchsicht ersehe, weist Hertz in Crelle J. 92. p. 165 doch ziemlich deutlich auf die Vollkommenheit des Anpassungsvermögens hin.

Schliesslich sind noch zwei Bemerkungen zu Gunsten der Definition zu machen, d. h. zu Gunsten der Wahl der *Eindringungs-Festigkeitsgrenze* an Stelle der *Eindringungs-Elasticitätsgrenze* behufs Definition der Härte. Bei absolut spröden Körpern fallen beide Grenzen zusammen und die Frage ist daher hier irrelevant; es ist aber anzunehmen, dass auch die meisten spröden Körper eine gewisse Plasticität haben, die erste bleibende Veränderung also schon etwas früher als der Sprung auftritt; alsdann würde aber auch bei den spröden Körpern der Eintritt des Sprunges viel schärfer zu beobachten sein, als der Eintritt der ersten bleibenden Veränderung. Zweitens schliesst man sich auf die gedachte Weise dem gewöhnlichen Härtebegriff noch strenger an; denn bei den praktisch gebräuchlichen Methoden findet in Folge stossweisen oder kinetischen Verfahrens auch bei plastischen Körpern meist Loslösung von Theilchen statt, ein Vorgang, welcher auf die Festigkeits- und nicht auf die Elasticitätsgrenze Bezug hat.

Die vorstehenden Betrachtungen rechtfertigten es, wenn man den Satz aufstellt: *Härte ist diejenige Eindringungs-Banspruchung, bei welcher bei spröden Körpern Trennung der Theile, und an welche bei plastischen Körpern stetige Anpassung stattfindet.*

Um hiernach die absolute Härte des Flussspathes zu finden, muss man noch die Zahlen auf absolutes Maass umrechnen, d. h. wegen der Umrechnung von p von Gramm in Kilogramm mit 1000 dividiren, wegen des Verhältnisses der Hebelarme mit 9,8 multipliciren, wegen des Werthes der Scalentheile die d mit 27, also die p_1 mit 729 multipliciren, wegen der Kreisform der Druckfläche d^2 mit $\pi/4$, also p_1 mit $4/\pi$ und endlich zur Gewinnung des maximalen Einheitsdrucks, der im Mittelpunkte der Druckfläche herrscht, mit $3/2$ multipliciren. Für den constanten Endwerth von p_1 , welcher P_1 heissen möge, liefern dann die obigen beiden und die übrigen Versuchsreihen folgende Werthe:

q	3	5	10
P_1	76,4 77,6 73,7 73,7	61,4	49,1 49,1

Von den vier Werthen für $\varrho = 3$ sind, wie man sieht, die beiden ersten nicht unwesentlich kleiner als die identischen beiden letzten; sie entsprechen den beiden ersten überhaupt mit einem plastischen Material ausgeführten Versuchsreihen, und es ist sehr wahrscheinlich, dass bei diesen das Verschwinden der elastischen Nachwirkung nicht vollständig abgewartet wurde, sodass die benutzten d zu klein sind, die erhaltenen P_1 also zu gross; es soll daher der gemeinschaftliche Werth der beiden letzten Zahlen benutzt werden. Die Mittelwerthe sind dann:

ϱ	3	5	10
P_1	73,7	61,4	49,1

Es zeigt sich also hier dieselbe Erscheinung, wie bei spröden Körpern. Die so gefundene Härte ist für verschiedene Krümmungen der benutzten Linsen eine verschiedene, und es liegt nahe, die dort zur Erzielung gleicher Werthe vorgenommene Manipulation auch hier zu wiederholen, d. h. mit den Cubikwurzeln aus ϱ zu multipliciren. Das Ergebniss ist:

ϱ	3	5	10
$P_1 \sqrt[3]{\varrho}$	106	105	106

Die Uebereinstimmung ist eine überraschend gute (eine so gute jedenfalls nur zufällig), und schliesslich erhält man:

$$H = 106,$$

mit einem Fehler, der wahrscheinlich kleiner als eine Einheit ist. Wollte man für $\varrho = 3$ alle Werthe benutzen, so würde man $P_1 = 75,4$, $P_1 \sqrt[3]{3} = 109$ und damit im Mittel $H = 107$, also auch nicht viel anders erhalten.

Die Härte des Flusspaths ist hiernach nicht ganz halb so gross wie diejenige des Glases und nur etwas mehr als $\frac{1}{3}$ von der des Quarzes bei Beanspruchung senkrecht zur Axe. Für das letztgenannte Verhältniss fand Pfaff $\frac{1}{8}$, Franz sogar $\frac{1}{12}$.

Steinsalz.

Die Planfläche entsprach hier der Würfelfläche, ebenso die ebene Grundfläche der Linsen, letztere hatten Krümmungsradien von 3 bez. 10 mm. Das Material wurde mir von Hrn. Prof. Kalkowsky aus dem mineralogischen Institut freundlichst geliefert. Obwohl reines Steinsalz an sich nicht hygroskopisch ist, erwiesen sich doch in dem Raume, in welchem die Untersuchungen stattfanden, die Präparate als äusserst unbeständig, es mussten daher hinsichtlich des Polirens, Trocknens und hinsichtlich des Ganges der Beobachtungen besondere Vorkehrungen getroffen werden, welche noch vervollkommenet werden sollen. Dazu kommt, dass hier von noch kleineren Drucken ausgegangen werden muss, als beim Flussspath, wenn man vollständige Versuchsreihen erhalten will, und gerade in diesem ersten Versuchsbereiche begegnet man eigenartigen Schwierigkeiten. Für die eigentliche Härtemessung kommt dieser Bereich jedoch nicht in Betracht, und es genüge daher die folgende Tabelle beispielsweise anzuführen.

$$\rho = 3.$$

[p]	[d]	1000 [q]	100 [p ₁]
227	15,8	57	91
354	19,1	51	97
554	24,6	37	92
754	28,6	32	92
1054	33,9	26	92
1554	40,6	23	95
2054	46,3	21	96

Der Druck auf die Flächeneinheit ist also hier innerhalb des ganzen verfolgten Intervalles, d. h. noch bei Drucken, die sich wie 1:9 verhalten, constant. Die Ausrechnung ergibt schliesslich: $H = 18,5$ für $\rho = 3$ und $H = 21,1$ für $\rho = 10$. Dass diese Zahlen weit stärker voneinander abweichen als die für Flussspath oder spröde Stoffe gefundenen, darf nach den vorangestellten Bemerkungen nicht eben Wunder nehmen. Der Mittelwerth ist abgerundet:

$$H = 20.$$

Hiernach ist Quarz 15 mal, Flussspath etwa 5 mal so hart wie Steinsalz, während das Verhältniss der betreffenden Mohs'schen Nummern nur $7:4:2\frac{1}{2}$ ist.

Kalkspath.

Es wurden Präparate benutzt, welche theils nach der Spaltfläche, theils nach der Axe, theils senkrecht zu ihr orientirt waren; hier soll aber nur von den an Stücken der ersten Art ausgeführten Messungen, die verhältnissmässig am leichtesten sich gestalten, die Rede sein.

Der Kalkspath bietet insofern, auch nach den Versuchen an Glas und Quarz einerseits, an Flussspath und Steinsalz andererseits, ein principiellcs Interesse dar, als er, wie die Versuche in sehr bezeichnender Weise lehren, eine gewisse Mittelstellung zwischen den spröden und den plastischen Stoffen, wenn auch deutlich nach der Seite der ersteren hin, einnimmt. Es tritt zwar ein *Sprung* auf, er bildet sich aber nicht, wie bei Glas und Quarz plötzlich, sondern *ganz successive*, derart, dass zunächst nur ein kleines Stück sichtbar wird, das sich bei weiterer Drucksteigerung ausbreitet und zuletzt meist schliesst; die Grundform des Sprunges ist ein Rhombus mit abgerundeten Ecken, und es bildet sich zuerst ein stumpfer Winkel aus, dessen Schenkel sich dann verlängern u. s. w. Die Allmählichkeit der Sprungbildung macht sich noch auf eine andere Weise bemerklich, sie kündigt sich nämlich durch ein eigenthümliches Knistern dem Ohre schon im voraus an, bei einem Drucke, bei welchem man, auch bei starker Vergrösserung, mit dem Auge noch keine Unstetigkeit wahrzunehmen vermag. Der Gesamtdruck, bei welchem der Sprung eintritt, ist ferner von Versuch zu Versuch sehr verschieden, die Schwankungen sind weit stärkere, als bei Glas oder Quarz, für $q = 5$ sind z. B. die Extreme [272] und [705], und man würde daher die Versuche als aussichtslos betrachten müssen, wenn man nicht bei Ausrechnung der wirklich maassgebenden Grösse P_1 , d. h. des Endwerthes des Druckes auf die Einheit der Druckfläche, fände, dass diese Grösse, selbst für die gedachten überaus verschiedenen Werthe von P , Werthe besitzt, die nicht sehr beträchtlich voneinander abweichen. Bei spröden Körpern wächst p_1 ununterbrochen bis zu seinem Sprungwerthe P_1 , bei plastischen wächst es nur anfangs und geht schliesslich in den bei weiterer Drucksteigerung constanten Grenzwert P_1 über; bei Kalkspath ist das Verhalten ein mittleres, die Zunahme von p_1 wird hier schwächer und

schwä
daher
hohen
gleich
geben
erstre

anzuf

Bei c
ansat

zu er
sechs
Berec
spröd
(vgl.
schlie
sagte
Beisp
der c
verfal
Die I

$P_1 =$
Von
der z
ab, u

schwächer, völlige Constanz tritt aber nicht ein, es erfolgt daher eine Sprung, aber wann er erfolgt, dass hängt in hohem Maasse von feinen Zufälligkeiten ab. Damit ist zugleich gezeigt, dass diese Unsicherheit sich auf die maassgebende Grösse P_1 nicht oder doch nicht in einem Grade erstreckt, welcher die Härtemessung unmöglich machte.

Auch hier genüge es, eine Versuchsreihe als Beispiel anzuführen:

$$\rho = 3.$$

[p]	[d]	100 [q]	10 [P ₁]
27	3,1	90	28
47	3,9	79	31
67	4,5	73	33
87	4,8	79	38
117	5,3	79	42
157	6,15	68	42
197	6,7	66	44
202	6,75	66	45

Bei der letzaufgeführten Belastung trat der erste Sprungansatz hervor.

Im ganzen wurden hier, um eine grössere Genauigkeit zu erzielen, zahlreiche Versuchsreihen durchgeführt, nämlich sechs mit Linsen von $\rho=3$ und acht mit Linsen von $\rho=5$. Die Berechnungsweise konnte sich hier nicht an die bei anderen spröden Körpern geübte, den Mittelwerth von q benutzende (vgl. die letzte der Formeln (4) der ersten Abhandlung) anschliessen, weil hier, im Zusammenhange mit dem oben Gesagten, q nicht constant ist, sondern abnimmt, wie auch unser Beispiel erkennen lässt, es ist daher (entsprechend der ersten der citirten Formeln (4)) hier wie bei plastischen Körpern zu verfahren, d. h. ohne weiteres der Sprungwerth P_1 zu benutzen. Die Ergebnisse sind folgende:

$$1. \rho = 3.$$

$$P_1 = 63,3 \quad 78,2 \quad 61,3 \quad 68,7 \quad 67,2 \quad 63,3.$$

$$2. \rho = 5.$$

$$P_1 = 59,3 \quad 61,5 \quad 48,5 \quad 54,8 \quad 56,2 \quad 56,4 \quad 52,5 \quad 57,8.$$

Von den Zahlen der ersten Reihe weicht die zweite, von denen der zweiten Reihe ebenfalls die zweite stärker von den übrigen ab, und der Entschluss, diese Werthe nicht zu berücksichtigen,

würde durch gewisse, im Beobachtungsbuch angemerkte, Umstände gestützt werden können; trotzdem soll hiervon abgesehen, die Werthe also mit benutzt werden, da das Endergebniss dadurch nicht merklich beeinflusst wird. Man erhält dann folgende Mittelwerthe:

$$\text{für } \rho = 3: P_1 = 67,0.$$

$$\text{für } \rho = 5: P_1 = 55,9.$$

Multiplicirt man die erste Zahl mit $\sqrt[3]{3}$, die letztere mit $\sqrt[3]{5}$, so erhält man die Zahlen 96,6 und 95,6, also sehr gute Uebereinstimmung, und die absolute Härte des Kalkspaths bei Beanspruchung senkrecht zur Spaltungsfläche wird schliesslich:

$$H = 96.$$

Der Kalkspath ist also nur um ein wenig weicher als der Flussspath, was mit der Nachbarschaft dieser Stoffe in der Mohs'schen Scala übereinstimmt. Wie verschiedenen Werth aber die einzelnen Stufen derselben haben, ersieht man daraus, dass der Stufe von 2 bis 3 (Steinsalz bis Kalkspath) der Werth 96—20, also 76, dagegen der Stufe von 3 bis 4 (Kalkspath bis Flussspath) der Werth 106—96, also nur 10, und schliesslich der Doppelstufe von 4 bis 6 (Flussspath bis Quarz) der Werth 295—106, also 189 entspricht.

Glassorte IV.

Das Interesse, welches dieses durch seine intensiv gelbe Farbe auch äusserlich charakterisirte Material, ein Bleisilicat mit hohem Bleioxydgehalt, bietet, ist ein ähnliches wie beim Kalkspath. Auch hier tritt der Sprung meist ganz allmählich auf, ja in einigen Fällen blieb ein eigentlicher Sprung überhaupt aus, und es wurde nur eine Art von feinen Rillen sichtbar, in welchen Fällen dann auch q sich nicht als constant erwies, sondern nicht unbeträchtlich abnahm, während dafür p_1 sich allmählich einem, wenigstens nahezu constanten Werthe, näherte. Bei einigen Versuchsreihen, und zwar gerade bei besonders sorgfältig ausgeführten, trat aber noch eine besondere Erscheinung auf, welche, wenn unrichtig interpretirt, zu falschen Härtewerthen führen musste. Bei dem Druckwerthe nämlich, bei welchem etwa der Eintritt des Sprunges zu erwarten war, blieb dieser aus, erst bei einem sehr viel

grösseren Drucke entstand ein Sprung und zwar ein Sprung von viel grösserem Durchmesser, als man hätte erwarten sollen; entlastete man aber nunmehr, sodass sich der der Druckfläche entsprechende schwarze Fleck zusammenzog, so wurde innerhalb des gedachten Sprunges ein kleinerer sichtbar, der offenbar gleichzeitig mit ihm entstanden und gewissermassen durch ihn ausgelöst worden war. Auch bei Glas und Quarz treten bei hinreichender Drucksteigerung mehrere concentrische Ringe auf, aber stets der kleinste zuerst; und da dieser das Zahlenmaterial für die Härtebestimmung bereits bietet, so verblieb es bei den früheren Versuchen bei diesem einen Sprung. Auf die Bedeutung der bei dem vorliegenden Material beobachteten Anomalie für die Plasticität wird an anderer Stelle eingegangen; für die Härtemessung kommt wiederum lediglich der innerste Sprung in Betracht. Der ihm entsprechende Druck ist zwar hier der directen Beobachtung entgangen, er lässt sich aber aus dem Sprungdurchmesser nachträglich berechnen und führte dann zu einer genügenden Uebereinstimmung mit den Fällen in welchen die Anomalie nicht auftrat.

Alle diese Umstände bringen es mit sich, dass die Einzelwerthe hier stärker schwanken als bei den früher untersuchten Glassorten. Es ergaben sich nämlich folgende Zahlen für die Beanspruchung P_1 bei Eintritt des Sprunges:

	Einzelwerthe			Mittelwerth
$q = 4$	115	116	129	120
$q = 1$	170	204	—	187

Multiplicirt man wieder die erstere Zahl mit $\sqrt[3]{3}$, die zweite mit $\sqrt[3]{1}$, so erhält man:

$$191, \text{ bez. } 187,$$

und im Mittel mit Rücksicht auf das Gewicht der Einzelwerthe:

$$H = 190.$$

Dieses Glas ist also noch weicher als das weichste der früher untersuchten (I), der Spielraum der Härte bei Gläsern wird damit bis zu den Grenzen 190 und 239 vorgeschoben, und als mittlere Härte des Glases kann man die runde Zahl 220 ansetzen.

Der Eindringungsmodul.

Für jede Art von Beanspruchung gibt es bekanntlich drei charakteristische Grössen, z. B. für die Beanspruchung auf Längszug den Dehnungsmodul (meist schlechthin Elasticitätsmodul genannt), den Modul der Dehnungsvollkommenheit (Elasticitätsgrenze oder Tragmodul) und den Modul der absoluten Festigkeit; für eine andere Art der Beanspruchung haben diese Grössen andere Werthe, aber zwischen der entsprechenden Bedeutung, z. B. zwischen dem Dehnungsmodul und dem Torsionsmodul, bestehen gewisse Beziehungen. Die hier vorliegende Art der Beanspruchung ist die auf Eindringung, und der Festigkeitsmodul für diesen Fall ist die Härte. Gleichzeitig geben die Beobachtungen, soweit sie mit der nöthigen Vollständigkeit vorliegen, die Daten an die Hand, um auch den Elasticitätsmodul E' für diesen Fall, der kurz *Eindringungsmodul* genannt werden möge, zu bestimmen. Zwischen dieser Grösse und dem Dehnungsmodul E besteht ferner die Beziehung:

$$E' = \frac{E}{1 - \mu^2},$$

sodass man auch E berechnen kann, falls man μ kennt. Wäre μ , wie man früher glaubte, für alle Stoffe und für alle Grade der Beanspruchung gleich $\frac{1}{4}$, so würde stets die Gleichung $E = \frac{15}{16} E' = 0,94 E'$ gelten; thatsächlich ist beides nicht der Fall, vielmehr variirt μ etwa zwischen den Grenzen $\frac{1}{8}$ und $\frac{1}{2}$, und folglich E zwischen den Grenzen $0,99 E'$ und $0,75 E'$. Für Quarz wurde in der ersten Abhandlung geradezu $E = E'$, für Glas auf Grund der von Voigt erhaltenen μ -Werthe $E = 0,97 E'$, für andere Stoffe ist man vielfach auf Schätzungen angewiesen, und es muss daher betont werden, dass unser Verfahren *direct nur den Eindringungsmodul, den Dehnungsmodul aber nur indirect und ungefähr liefert*.

Was nun den Eindringungsmodul betrifft, so gilt die einfache Formel:

$$E' = 12 \rho q';$$

für die früher untersuchten Stoffe Glas und Quarz war q constant, irgend eine Schwierigkeit trat demgemäss nicht auf. Bei den nunmehr behandelten Stoffen nimmt q ab, und es frägt sich daher, welcher Werth zu benutzen sei. Diese Frage

beantwortet sich auf Grund der Erwägung, dass der Elasticitätsmodul jeder Art, also auch unser E' , der Widerstand gegen vorübergehende Veränderungen unterhalb der Elasticitätsgrenze ist. Da nun beim Steinsalz dieses Gebiet nicht zur Beobachtung gelangte, muss für dieses Material die Bestimmung von E' noch hinausgeschoben werden. Für Flussspath sind im Mittel aus den zur Verfügung stehenden Versuchsreihen die in Betracht kommenden Werthe $[q] = 1,45$ für $\varrho = 3$, bez. $[q] = 0,43$ für $\varrho = 10$ (die Einzelwerthe in den oben mitgetheilten Tabellen sind, etwas abweichend, 1,38, bez. 0,41, liegen aber auch schon ein wenig jenseits der Elasticitätsgrenze); in absolutem Maasse wird also $q = 280$ für $\varrho = 3$, bez. $q = 82,7$ für $\varrho = 10$, somit $\varrho q = 840$ bez. 827 und folglich $E' = 10080$, bez. 9924, im Mittel für Flussspath (Oktaëderfläche):

$$E = 10002.$$

Nach dem Verhalten des Flussspathes in Bezug auf Härte und seine Elasticitätsconstanten kann man die Grösse μ (die an sich für Krystalle natürlich keine Bedeutung hat) etwa gleich 0,30 setzen, sodass $E = 0,91 E'$, also $E = 9102$ wird, was mit dem Voigt'schen Werthe zufällig fast ganz genau übereinstimmt.

Für Kalkspath ergeben die allerdings ziemlich schwankenden Einzelzahlen den Mittelwerth $\varrho q = 780$, also den Eindringungsmodul senkrecht zur Spaltfläche:

$$E = 9360$$

und, wenn hier $\mu = 0,33$ gesetzt wird, was den Verhältnissen am besten entsprechen dürfte, $E = 8320$; der aus den Beobachtungen von Baumgarten sich berechnende Werth ist wesentlich kleiner, der neuere und einwurfsfreiere von Voigt etwas grösser.

Was endlich die Glassorte IV betrifft, so ergibt sich im Mittel aus allen Versuchsreihen (soweit sie verwerthet werden können)

$$E' = 5532.$$

Nun ist für diese Glassorte die Grösse μ jedenfalls nicht so klein, wie sie für hartes Glas von Voigt gefunden und demgemäss bei den Gläsern I bis III zu Grunde gelegt wurde;

man wird vielmehr $\mu = 0,25$ setzen dürfen und erhält dann $E = 0,94 E'$, also $E = 5200$.

Schluss.

Zum Schluss sollen die bisherigen Ergebnisse übersichtlich zusammengestellt und einige Bemerkungen daran geknüpft werden.

Stoff	Härte- Nummer	Härte H	E'	$100 \frac{H}{E'}$	E
Quarz, senkr. z. Axe	7	295	10164	2,9	10164
Glas III	6	239	7764	3,1	7531
„ II	6	226	6960	3,2	6751
„ I	5	214	5592	3,8	5424
„ IV	5	190	5332	3,6	5200
Flusspath, Okt. F.	4	106	10002	1,1	9102
Kalkspath, Spaltfl.	3	96	9360	1,0	8320
Steinsalz, Würfelfl.	2 $\frac{1}{2}$	20	—	—	4110

Wie man sieht, stimmt für alle acht Stoffe die Reihenfolge in der alten und neuen Scala überein, und das ist das Einzige, was zu erwarten und zu verlangen war. Ferner zeigt sich, dass die Härte stets nur ein oder einige Procent der Elasticität beträgt, eine Erscheinung, die sich bei anderen Festigkeitsarten wiederholt. Dagegen lässt sich der am Schlusse der ersten Abhandlung für die dort behandelten Stoffe aufgestellte Satz allgemein nicht aufrecht erhalten, wonach der grösseren Elasticität auch die grössere Härte entspricht; denn Flusspath und Kalkspath sind weit elastischer und doch sehr viel weicher als die Gläser. Dieses Verhalten wird sofort verständlich, wenn man bedenkt, dass die für die Elasticität maassgebende Grösse der Werth von q für kleine Drucke ist, in die Härte dagegen der Werth von q für grosse Drucke eingeht, und dass diese beiden Werthe zwar für spröde Körper einander gleich, für plastische aber sehr verschieden sind. Man wird hiernach den in Rede stehenden Satz auf spröde Körper und zwar — wie das Verhalten des Kalkspaths zeigt — auf hervorragend spröde Körper beschränken müssen.¹⁾

Jena, November 1891.

1) Man vgl. hierüber auch die Bemerkungen von Beckenkamp, Z. f. Kryst. 12. p. 423. 1887.

V. *Plasticität und Sprödigkeit; von F. Auerbach.*

§ 1. Die Eigenschaften der festen Körper.

Die dem festen Aggregatzustande angehörigen Körper weisen trotz dieser ihrer Zusammengehörigkeit eine so grosse qualitative und quantitative Verschiedenheit des Verhaltens gegenüber äusseren Einwirkungen auf, dass es erforderlich gewesen ist, ihnen eine ganze Reihe von charakteristischen Eigenschaften beizulegen. Im Wesentlichen sind es die folgenden:

1) Die *Elasticität*, d. h. die zur Hervorbringung einer bestimmten *temporären* Deformation erforderliche äussere Kraft, oder kurz: der Widerstand gegen vorübergehende Veränderung.

2) Die *elastische Vollkommenheit*, d. h. die zur Hervorbringung einer durch Uebereinkunft geregelten *bleibenden* Veränderung eben erforderliche Kraft (häufig Elasticitätsgrenze genannt), oder kurz: der Widerstand gegen bleibende Veränderung.

3) Die *Festigkeit*, d. h. die zur Trennung der Theile des Körpers erforderliche äussere Kraft, oder kurz: der Widerstand gegen Trennung der Theile.

4) Die *Härte*, d. h. der Widerstand gegen das Eindringen eines convexen Körpers (Spitze) in eine ebene Fläche des betreffenden Körpers.

5) *Sprödigkeit* und *Nachgiebigkeit (Plasticität)*, d. h. die Eigenschaft gewisser Körper, nämlich der spröden, bei äusseren Einwirkungen, die ein gewisses Maass überschreiten, den Zusammenhang der Theile durch ein *plötzliches* Ereigniss aufzugeben, bez. die Eigenschaft anderer Körper, nämlich der nachgiebigen oder plastischen, in entsprechenden Fällen ebenfalls bleibende, aber *allmähliche* und *stetige* Veränderungen zu erfahren.

6) Die *Zähigkeit* (innere Reibung), d. h. der Widerstand gegen innere Bewegungen, in Folge dessen diese Bewegungen erlahmen und in den Ruhezustand übergehen.

Ein Blick auf diese Zusammenstellung lehrt, dass es sich hier um sehr verschiedene Begriffsarten handelt, verschieden in mehrfacher Hinsicht. Zunächst sind die drei ersten und der fünfte Begriff entschieden statischer, der sechste, auf den hier im übrigen nicht weiter eingegangen werden soll, entschieden dynamischer Natur. Bei der Härte herrscht in dieser Hinsicht keine Einheitlichkeit, insofern die Beanspruchung bald durch statischen Druck, bald durch den Bewegungsvorgang des Ritzens ausgeübt gedacht wird; einfacher ist jedenfalls die statische Definition, und da sie das Wesentliche der Charakteristik liefert, ist sie vorbehaltlich der später an sie anzuknüpfenden Feststellung des lateralen Richtungseinflusses, der dynamischen vorzuziehen.

Ferner ist zu beachten, dass die drei ersten und der fünfte Begriff nicht individuelle Begriffe, sondern *Begriffskategorien* sind, insofern bei ihrer Aufstellung die Art der äusseren Beanspruchung gänzlich offen geblieben ist. Für jede spezifische Beanspruchung ergibt sich ein besonderer individueller Begriff in jeder Kategorie, beispielsweise für Beanspruchung durch Zug: 1) Zugelastizität, 2) zugelastische Vollkommenheit, 3) Zugfestigkeit, 5) Zugplastizität (Dehnbarkeit, Ductilität), analog für andere Einwirkungsarten, wie Biegung, Drillung, Scherung u. s. w. Die betreffenden Begriffe sind von vornherein völlig selbständige, die Untersuchung der dabei stattfindenden Vorgänge liefert aber natürlich Beziehungen zwischen ihnen, derart, dass z. B. bei isotropen Körpern sämtliche Widerstände gegen temporäre Veränderung, sei es nun Dehnung, Biegung u. s. w., sich auf zwei Grössen zurückführen lassen.

Im Gegensatz hierzu ist die Härte keine Begriffskategorie, sie ist vielmehr, da sie sich auf eine ganz bestimmte Art der Beanspruchung bezieht, ein individueller Begriff, und zwar, insofern man a) darunter den Widerstand gegen vorübergehende Eindrücke convexer Körper verstehen wollte, eine Art der Elasticität (Eindringungs-Elasticität), b) insofern es sich um eben eintretende bleibende Veränderungen handelt, eine Art von elastischer Vollkommenheit, endlich c) nach der gewöhnlichen Fassung des Begriffs, bei der es sich um Los-trennung von Theilen handelt, eine Art von Festigkeit (Ein-

dringungsfestigkeit). Aus der obigen Zusammenstellung ist demgemäss die Härte als besondere Nummer auszuscheiden.

§ 2. Plasticität und Sprödigkeit. Definitionen.

Der wichtigste Umstand jedoch, welcher bei Betrachtung der Zusammenstellung in die Augen fällt, ist der folgende. Alle aufgeführten Begriffe mit Ausnahme von 5) sind *quantitative Grössen*, welche einer Messung zugänglich sind. Streng genommen ist dies zwar bei der elastischen Vollkommenheit nicht der Fall, weil als Messung nur die Einschliessung einer Grösse in *zwei* Grenzen, eine obere und eine untere, zu bezeichnen ist, hier aber, wo es sich um eine eben eintretende dauernde Veränderung handelt, nur die obere Grenze mit Bestimmtheit, die untere jedoch nur nach Uebereinkunft angegeben werden kann; (bei der Dehnung geht diese Uebereinkunft z. B. dahin, nur bleibende Dehnungen von 0.5 mm und mehr zu berücksichtigen) — die wahre untere Grenze liegt im Princip und wahrscheinlich auch in der Wirklichkeit bei null. Immerhin lässt sich auch hier durch eine Uebereinkunft der erwähnten Art eine Messung ermöglichen. Dagegen scheint man es bei der Sprödigkeit und Plasticität mit zwei einander *qualitativ gegenüberstehenden Begriffen* zu thun zu haben, derart, dass ein Körper entweder schlechthin spröde oder schlechthin plastisch ist.

Dass es sich jedoch wirklich so verhalte, ist schon von vornherein und nach Analogie anderer Fälle nicht anzunehmen, in welchen sich der Gegensatz zwischen zwei Eigenschaften bei näherem Zusehen auf eine einzige, quantitative Eigenschaft reducirt. So giebt es, um mit den nächstverwandten Erscheinungen zu beginnen, nicht harte und weiche, sondern nur Körper verschiedener Härtegrade, nicht elastische und unelastische, sondern nur Körper von verschiedener Elasticität; es giebt ferner nicht Wärme und Kälte, sondern nur Wärme verschiedener Grade, und ähnlich dürfte es sich mit den Erscheinungen des Magnetismus und Diamagnetismus verhalten. Man wird hiernach vermuthen, dass sich auch der Gegensatz von Nachgiebigkeit und Sprödigkeit auf Nachgiebigkeit verschiedener Grade reduciren wird.

Diese Vermuthung wird durch die bisher gemachten Erfahrungen vielfach bestätigt. Eine exakte Untersuchung der Frage scheint zwar noch für keine Art von Beanspruchung ausgeführt worden zu sein, aus der Technik weiss man aber, dass ein und derselbe Körper nach einander die charakteristischen Erscheinungen der Nachgiebigkeit und der Sprödigkeit aufweisen kann. In dieser Hinsicht sei hier nur an die Längsdehnung der Metalle erinnert. Ein Kupferdraht von 1 m Länge und 1 qmm Querschnitt erfährt z. B. bei einem Zug von etwa 12 Kilo eine bleibende Verlängerung, bei Steigerung des Zugs nimmt diese Verlängerung zu, der Draht verhält sich also plastisch; wenn aber der Zug den Betrag von 40 Kilo erreicht, reisst der Draht, er erweist sich also als spröde. Man entfernt sich also gleichermaassen von der Wahrheit, wenn man sagt: Kupfer ist gegen Dehnung nachgiebig, wie wenn man sagt: Kupfer ist gegen Dehnung spröde; man wird vielmehr unabweislich zu dem Schlusse geführt: Kupfer hat eine gewisse, aber begrenzte Nachgiebigkeit. Gleichzeitig erhält man auch schon Anhaltspunkte für die Definition dieser Eigenschaft als einer mathematischen Grösse: es erübrigt nur, die Betrachtung zu verallgemeinern, etwa in der folgenden Weise.

Wenn ein Körper einer wachsenden Beanspruchung irgend welcher Art unterworfen wird, so wird er bei einem gewissen Werthe derselben die durch Uebereinkunft festgesetzte Elastizitätsgrenze erreichen, d. h. er wird eine bleibende Veränderung von einer bestimmten, sehr kleinen, aber schon sicher nachweisbaren Grösse erfahren; dieser Werth der einwirkenden Kraft, natürlich auf die Einheit der Angriffsfläche berechnet, ist die elastische Vollkommenheit des Körpers für die betreffende Art der Beanspruchung, er werde mit F bezeichnet. Bei weiterer Steigerung der Beanspruchung wird der Körper den Zusammenhang seiner Theile an irgend einer Stelle aufgeben, er hat seine Festigkeitsgrenze erreicht, dieser Werth der Kraft, also seine Festigkeit für die vorliegende Art der Einwirkung, sei F . Denkt man sich nun den extremen Fall eines absolut spröden Körpers, also eines Körpers, welcher sich nicht dauernd zu verändern vermag, ohne gleichzeitig Trennungsstellen aufzuweisen, so werden die beiden betrachteten kritischen Momente in einen einzigen zusammenfallen.

Daraus folgt, dass ein mögliches, und zwar das einfachste Maass der Plasticität N die Differenz $F - V$ ist, in Formel:

$$N = F - V,$$

in Worten: *Die Plasticität ist der Ueberschuss der Festigkeit über die elastische Vollkommenheit.* Sie ist null für einen absolut spröden Körper, nicht so einfach aber sind die Bedingungen, unter denen sie einen maximalen Werth erreicht. Es kann dies nämlich auf zweierlei Weise geschehen, nämlich einmal, wenn V sehr klein, und zweitens, wenn F sehr gross wird; am grössten wird die Plasticität, wenn beide Eventualitäten zugleich eintreten, und numerisch am grössten, nämlich unendlich, wenn $F = \infty$ ist — ein Fall, der jedoch, vorbehaltlich des weiter unten Auszuführenden, in der Wirklichkeit nicht eintreten wird. Wie man sieht, ist die so definirte Plasticität keine selbständige Eigenschaft der Körper, sie ist vielmehr eine Consequenz zweier anderer, verwandter Eigenschaften.

Die Differenzbildung führt, wie gesagt, zu der einfachsten Definition der Plasticität; es können aber noch andere Definitionen aufgestellt werden, und von diesen haben zwei eine gewisse Berechtigung, insofern sie sehr wohl geeignet sein können, bestimmte Eigenthümlichkeiten im Verhalten der Körper zu charakterisiren. Der Deutlichkeit halber soll die bisher definirte Grösse, dem Umstande entsprechend, dass sie die Differenz zweier Modulen ist (bei der Längsdehnung z. B. des absoluten Festigkeitsmoduls und des absoluten Tragmoduls), *Plasticitätsmodul* genannt werden. Zu der einen der beiden weiteren Definitionen gelangt man, wenn man sich die Frage vorlegt, welcher Bruchtheil des Festigkeitsmoduls der Plasticitätsmodul ist, d. h. es ist die „Plasticitätszahl“:

$$n = \frac{F - V}{F},$$

in Worten: *Die Plasticitätszahl ist der in Bruchtheilen der Festigkeit ausgedrückte Ueberschuss der Festigkeit über die elastische Vollkommenheit.*

Ein dritter Begriff endlich geht aus der Auffassung hervor, die Plasticität sei nicht zu messen durch den Bereich der angreifenden *Kraft*, innerhalb dessen plastisches Verhalten auftritt, sondern durch die Grösse der innerhalb dieses Bereiches

auftretenden plastischen *Wirkung*. Diese neue Grösse hängt in einfacher Weise mit der erstgenannten zusammen, und zwar sieht man unmittelbar ein, dass man, um von der Kraft auf die Wirkung überzugehen, nur mit dem Verhältniss von Deformation und Kraft zu multipliciren oder mit dem Verhältniss von Kraft und Deformation zu dividiren braucht; wäre der in Betracht kommende Bereich derjenige der vollkommenen Elasticität, so würde dieses Verhältniss offenbar der Elasticitätsmodul sein, in Wirklichkeit wird es einen etwas anderen Werth haben, aber von derselben Natur und Grössenordnung sein. Man kann diesen Begriff *Plasticitätsverhältniss* oder auch (aus leicht ersichtlichen Gründen) *praktische Plasticität* nennen und erhält die Definition:

Praktische Plasticität ist die Grösse der Veränderung, welche ein Körper von der Elasticitätsgrenze bis zur Festigkeitsgrenze erfährt.

Theoretisch ist dieser Begriff, wie man sieht, von geringer Bedeutung als die vorhergehenden, dagegen ist ihm praktische Wichtigkeit nicht abzusprechen. Es findet hier ein ähnliches Verhältniss statt, wie bei dem Begriffe der Elasticität; im volksthümlichen Sprachgebrauche heisst nämlich, wie ich anderwärts ausgeführt habe¹⁾, ein Körper elastisch, nicht wenn er einen grossen Elasticitätsmodul, auch nicht, wenn er eine hohe Elasticitätsgrenze hat, sondern wenn die Grenzveränderung, welche er erleiden kann, ohne eine dauernde Veränderung zu erfahren, bei ihm gross ist (z. B. beim Kautschuk die Grenzdehnung, sodass dieser Stoff nach dem populären Begriff sehr elastisch ist, während er nach dem wissenschaftlichen Begriff einen sehr kleinen Elasticitätsmodul hat, also sehr wenig elastisch ist). In der That scheint man in der Technik da, wo von der Plasticität — freilich meist in ziemlich unklarer Weise — die Rede ist, vorzugsweise die praktische Plasticität oder das Plasticitätsverhältniss im Sinne zu haben.

§ 3. Erläuterungen und Zusätze.

Zur Erläuterung der drei eingeführten Begriffe diene das schon einmal benutzte Beispiel; die Beanspruchung sei Längs-

1) F. Auerbach, Jahresber. d. Schles. Ges. p. 132. 1887.

zug, der Körper ein Kupferdraht. Auf Grund der vorliegenden Messungen erhält man hier folgende Werthe:

Elast. Vollkommenheit (Tragmodul)	12	kg
Absol. Festigkeit	40	„
Plasticitätsmodul für Dehnung (40—12)	28	„
Plasticitätszahl „ „ (28/40)	0,7	„
Plasticitätsverhältniss für Dehnung (28/9000, wobei der Elasticitätsmodul zwischen Elasticitäts- und Festigkeitsgrenze zu rund 9000 angesetzt ist) . .	0,003	

Dass diese letzte Zahl hier wie meistens sehr klein ausfällt, rührt natürlich nur daher, dass der Elasticitätsmodul als eine Kraft definirt wird, welcher eine ganz unnatürlich grosse Wirkung (Verlängerung auf das Doppelte) entspricht, eine Wirkung, wie sie thatsächlich fast nie vorkommt.

Ein und derselbe Stoff hat natürlich, wie er verschiedene Festigkeitsmoduln hat, so auch verschiedene Plasticitätsmoduln, und man muss jedesmal angeben, ob man den gegen Zug, Biegung, Druck, Scherung, Stoss, Eindringung von Spitzen u. s. w. meint. Diese Moduln werden zum Theil sogar sehr verschiedene Werthe besitzen, und es wird nicht einmal die Reihenfolge der Stoffe, nach dem einen oder dem anderen Modul geordnet, die gleiche sein; es sei in dieser Hinsicht nur an die bekannten Thatsachen betreffend die Duktilität, Walzbarkeit, Hämmerbarkeit u. s. w. erinnert.

Diejenige Form der Plasticität, welche bisher vorwiegend untersucht und mit diesem Namen belegt worden ist, ist die Plasticität bei allseitigem Druck. So hat, um von den Erscheinungen, die manche Gebirgsarten darbieten, einerseits und von den Versuchen über das Eis andererseits hier abzusehen, Kick¹⁾ Marmor, Steinsalz, Flussspath u. s. w. allseitigem Druck unterworfen und diese Art ihrer Plasticität in schöner Weise zur Anschauung gebracht; er hat auch das Bedürfniss empfunden, der quantitativen Seite der Frage näher zu treten, und zwar durch eine, freilich nur vermuthungsweise aufgestellte Definition, welche den zur dauernden Deformation eben erforderlichen Druck, durch die Härte dividirt, als Maass hinstellt. Dieser Definition ist vorzuwerfen, dass sie im Zähler den Anfangspunkt eines Bereichs statt dieses Bereiches selbst

1) Kick, Verh. d. Ver. z. Bef. d. Gewerbflusses p. 11. 1890.

wählt, namentlich aber, dass sie in den Nenner die Härte, d. h. die Festigkeit gegen Eindringen einer Spitze setzt, während doch dieser Vorgang mit demjenigen des allseitigen Drucks nichts zu thun hat; bringt man aber die beiden entsprechenden Aenderungen an, so erhält man, wie man sieht, unsere Plasticitätszahl für allseitigen Druck. Ferner erscheint es nach dem Obigen als eine nicht zutreffende Ausdrucksweise, wenn gesagt wird, durch allseitigen Druck (und nur durch diesen) könne ein spröder Körper in den plastischen Zustand übergeführt werden; es müsste vielmehr heissen, ein Körper, der gegen andere Beanspruchungsarten spröde ist, kann gegen allseitigen Druck sich plastisch verhalten — ein Ausspruch, der jedoch, wie sogleich gezeigt werden soll, für Steinsalz und Flusspath nicht einmal richtig ist, da diese Stoffe z. B. auch gegen Eindringung einer convexen Fläche sich plastisch verhalten.

Wenn die Plasticität eine quantitative Eigenschaft der Körper ist, so ist doch von vorn herein immerhin die Möglichkeit zuzugestehen, dass sich die Stoffe nach den Werthen dieser Grösse nicht in eine gewissermaassen stetige Reihe ordnen, sondern schroff getrennte Gruppen bilden. Die Dichte und das elektrische Leitungsvermögen sind z. B. auch quantitative Eigenschaften; da aber das schwerste Gas unter gewöhnlichen Umständen immer noch sehr viel leichter ist, als der leichteste unter den flüssigen oder festen Körpern, so entstehen zwei Gruppen, die man, wenn man damit keinen falschen Sinn verbindet, als „leichte“ und „schwere“ bezeichnen kann; und da gewisse Stoffe den elektrischen Strom sehr viel besser leiten als andere, so gelangt man zu der Unterscheidung von „Leitern“ und „Nichtleitern“. So ist es auch in unserem Falle möglich, dass es im Wesentlichen nur Stoffe von sehr geringer und Stoffe von sehr grosser Plasticität gibt, man würde dann jene als spröde, diese als plastisch bezeichnen dürfen, ohne dass damit ein Gegensatz des Vorzeichens ausgedrückt würde. Die Entscheidung hierüber kann natürlich nur die Beobachtung liefern.

Bei der oben angestellten Betrachtung des Deformationsverlaufes ist ein Vorgang ausser Acht geblieben, welcher in gewissen Fällen von ganz wesentlichem Einflusse auf die Erscheinung ist, nämlich die *Aenderung der Angriffsfläche der*

Kraft in Folge der dauernden Deformation. Wenn ein Draht bei der Dehnung die Elasticitätsgrenze überschreitet, so erfährt er nicht nur eine dauernde Verlängerung, sondern auch eine dauernde Verkleinerung des Querschnitts, demselben Gesamtzuge entspricht daher ein grösserer Zug auf die Querschnittseinheit; die Folge davon wird in diesem Falle indessen nur die sein, dass der Process beschleunigt wird und das Zerreißen schon bei einem früheren Gesamtzuge eintritt. Denkt man sich dagegen, zunächst abstract, den Fall, dass durch die Deformation die Angriffsfläche vergrößert wird, so wird derselben Gesamtkraft ein kleinerer Werth der Kraft auf die Flächeneinheit entsprechen, und es kann der Fall eintreten, dass bei immer weiter gehender Steigerung der Gesamtkraft die Einheitskraft schliesslich nicht mehr steigt, sondern einen constanten Werth annimmt. Dieser Werth ist der für die Festigkeit maassgebende Werth, er geht also auch in die Plasticität als Diminuendus ein, für die *Messung* derselben ergibt sich also nichts Neues und keine Schwierigkeit. Wohl aber wird die *Erscheinung* eine wesentlich andere, indem nämlich die Trennung der Theile nicht bei einigen Körpern früher, bei anderen später eintritt, sondern bei einigen eintritt, bei anderen überhaupt ausbleibt. Es ist das ein, wie aus dem Gesagten folgt, nur scheinbarer Gegensatz, die letzteren Körper haben nicht etwa eine unendlich grosse, sondern sie haben eine endliche und angebbare Plasticität, und der Unterschied ist nur der, dass bei jenen Körpern die Trennung der Theile während der Periode des Ansteigens der Einheitskraft erfolgt, bei diesen jedoch innerhalb dieser Periode noch nicht und somit überhaupt nicht, weil die Gefahr ihren Höhepunkt bereits erreicht hat. Um es noch deutlicher zu sagen: Der Plasticitätsmodul würde auch in diesem Falle endlich sein, dagegen würde die plastische Veränderung, also das Plasticitätsverhältniss (in dessen Nenner der mehr und mehr abnehmende Elasticitätsmodul steht) allerdings in's Unbegrenzte wachsen können. Ob der hier betrachtete Fall in der Wirklichkeit, wenn auch nur angenähert, vorkommt, darüber lässt sich von vornherein natürlich nichts sagen,

Das Ergebniss der angestellten theoretischen Betrachtungen lässt sich in folgende Sätze zusammenfassen:

1) Die Plasticität (Nachgiebigkeit) ist eine quantitative Eigenschaft der Körper.

2) Sie ist keine neue und selbständige Eigenschaft, sondern durch die elastische Vollkommenheit und die Festigkeit mitbestimmt.

3) Als Maass der Plasticität kann man drei verschiedene Grössen einführen, nämlich entweder den Kraftbereich, in welchem stetige Veränderung stattfindet (Pl.-Modul), oder diese Grösse in Bruchtheilen der Festigkeit (Pl.-Zahl) oder die Grösse der stetigen Veränderung selbst (Pl.-Verhältniss, praktische Pl.).

4) Für einen absolut spröden Körper sind alle drei Grössen null, für einen absolut plastischen ist der Modul so gross wie der Festigkeitsmodul (wird also mit diesem unendlich), die Pl.-Zahl gleich eins, das Pl.-Verhältniss von einem bestimmten, nicht allgemein angebbaren Werthe.

5) Für jede Art der Beanspruchung gibt es eine besondere Plasticität (Zug-, Druck-, Biegungs-, Drillungs-, Scheerungs-, Eindringungs-Pl. u. s. w.).

6) Ob es absolut spröde und absolut plastische Körper gibt, inwieweit die Uebergänge wirklich vorhanden sind, wie sich die Stoffe hinsichtlich der verschiedenen Plasticitäten ordnen, welche Beziehungen zwischen den verschiedenen Plasticitäten bestehen und inwieweit dabei Gestalts-Pl. und Volumen-Pl. betheiligt sind, welchen Einfluss das zeitliche Moment, namentlich die Allmählichkeit der Beanspruchung einerseits und ihre Dauer andererseits hat,¹⁾ — diese und andere Fragen können nur durch die Beobachtung beantwortet werden.

§ 4. Beobachtungen über Eindringungs-Plasticität.

Die Beobachtungen über Plasticität und Sprödigkeit, welche ich nunmehr mittheilen will, beziehen sich auf diejenige Art der Beanspruchung, welche in dem normalen Druck einer convexen, speciell kugelförmigen Endfläche auf eine ebene End-

1) Die Betrachtung der zeitlichen Einflüsse führt, wie hier wenigstens anzudeuten ist, zur Erkenntniss eines gewissen Zusammenhanges zwischen den Begriffen Plasticität, Zähigkeit und Fluidität, wodurch die Frage der Plasticität auch von Wichtigkeit für die strenge Auffassung des festen resp. flüssigen Aggregatzustandes wird. Ein näheres Eingehen darauf würde aber hier zu weit führen.

fläche desselben Materials besteht, also nach der Definition von Hertz¹⁾ (welche wesentlich eine Präcisirung der alten statischen Definition ist) unter Bestimmung des Grenzdruckes zur Kenntniss derjenigen Art von Festigkeit führt, welche wir Härte nennen; man kann sie, wie oben bereits geschehen, als Eindringungs-Festigkeit bezeichnen und in analoger Bedeutung von Eindringungs-Plasticität sprechen. Wie für die Härtemessung, so hat sich auch für die Beobachtung der Plasticität die Feinheit und Exaktheit der durch meinen Apparat gewährleisteten Untersuchungsmethode in ausserordentlichem Maasse bewährt. Von allen besonderen Einflüssen, die unter Umständen, wie z. B. der zeitliche Einfluss, von besonderem Interesse werden können, soll hier, um jede Complication zu vermeiden, noch abgesehen werden.

Wenn man Versuche der angedeuteten Art in einer alle Fehlerquellen ausschliessenden Weise mit Glas oder Quarz anstellt, so zeigt sich, wie ich ausführlich dargelegt habe²⁾, folgendes. Die ursprünglich punktförmige Berührung zwischen Ebene und Kugelfläche verwandelt sich in Folge des Druckes in eine flächenhafte, die Druckfläche ist kreisförmig, und mit steigendem Druck p wächst sie derart, dass, wenn d ihr Durchmesser ist, die Grösse $q = p/d^3$ constant bleibt, und somit derart, dass die Grösse $p_1 = p/d^2$, d. h. (bis auf einen Factor) der Druck auf die Flächeneinheit ebenfalls, wenn auch weit langsamer als p , wächst. Hebt man in irgend einem Stadium des Processes den Druck auf, so tritt wieder punktförmige Berührung ein, ein Zeichen, dass die Elasticitätsgrenze noch nicht erreicht ist. Es ist nun der Druck weiter zu steigern und erstens derjenige Werth von p_1 , bei welchem nach der Entlastung dauernde Veränderung sich zeigt, also V , zweitens der Werth p_1 , bei welchem Trennung der Theile eintritt, also F zu messen. Die letztere Messung ist sehr leicht auszuführen, weil die Trennung der Theile sehr plötzlich und in Form eines deutlich sichtbaren, kreisförmigen oder polygonalen Sprunges erfolgt; die Genauigkeit geht meist noch beträchtlich über 1 Proc. hinaus. Dass V sich ebenso genau beobachten lassen

1) H. Hertz, Verh. d. Ver. z. Bef. d. Gewerbflusses p. 441. 1882.

2) F. Auerbach, Wied. Ann. 43. p. 61. 1891.

würde, war bei dem von der Vollkommenheit des beobachtenden Auges und des Apparates abhängigen Grenzcharakter dieser Grösse von vornherein nicht zu erwarten. Dazu kommt aber noch eine andere Schwierigkeit. Selbst wenn nämlich unmittelbar nach dem Entlasten eine Veränderung gegenüber dem ursprünglichen Zustande constatirt wird, darf man hieraus noch nicht schliessen, dass sie von dauernder Natur sein werde; sie kann nämlich vom Charakter einer elastischen Nachwirkung sein und erweist sich in der That in allen Fällen mindestens theilweise und in zahlreichen Fällen sogar vollständig als solche, indem sie nach kürzerer oder längerer Zeit theilweise oder gänzlich verschwindet. Dieser Umstand bringt es auch mit sich, dass die Beobachtungen überaus zeitraubend werden, und es muss in Folge dessen bis auf weiteres darauf verzichtet werden, Zahlenangaben zu machen. Soviel ist aber ohnedies zu constatiren, dass eine wirklich dauernde Veränderung vor Eintritt des Sprunges, wenn überhaupt in einem der Beobachtung zugänglichen Maasse, erst kurz vorher erfolgt. Hieraus ist zu schliessen, dass V nicht viel kleiner als F , die Plasticitätszahl für Glas und Quarz eine kleine Zahl ist; will man sich also kurz ausdrücken, so kann man in der That, wie man es zu thun pflegt, sagen: *Glas und Quarz sind spröde Körper.*

Ganz anders gestaltet sich der Verlauf bei *Steinsalz*.¹⁾ Die Grösse q erweist sich hier nicht als constant, sie nimmt vielmehr, während p steigt, ganz beträchtlich ab, der Druck p_1 auf die Flächeneinheit nimmt nur anfangs ein wenig zu, wird aber alsbald constant, der oben gedachte Fall tritt also hier wirklich ein, ein Sprung erfolgt überhaupt nicht. Dagegen zeigt sich nach der jedesmaligen Entlastung eine anfangs kaum wahrnehmbare, allmählich aber immer grösser werdende Veränderung, und schliesslich zeigt die Platte an der Druckstelle, nach dem Herausnehmen aus dem Apparat, eine näherungsweise kugelförmige Mulde²⁾, welche von Unstetigkeiten ganz frei und so klar ist, dass man z. B., trotz ihrer fast mikroskopischen Kleinheit ihren Krümmungsradius nach optischen

1) Näheres hierüber sehe man in der vorhergehenden Abhandlung.

2) In Wahrheit weicht die Begrenzung ein wenig von der Kreislinie ab und zwar beim Steinsalz (Würfelfläche) im Sinne eines Quadrats, beim Flussspath (Octaëderfläche) im Sinne eines gleichseitigen Dreiecks.

Methoden bestimmen kann. Eine entsprechende Abplattung weist die Kugelfläche auf, und die Krümmung beider neu entstandenen Gebilde ist in Uebereinstimmung mit der Theorie etwa halb so gross wie diejenige der Kugelfläche in ihrem ursprünglichen Zustande.

Das Steinsalz ist hiernach in hervorragendem Maasse plastisch — ein Ergebniss, welches nach dem hierüber Bekannten, insbesondere nach den Biegungs-Versuchen von Voigt im Voraus zu erwarten war. Es fragt sich nun, bei welchem Werthe der Beanspruchung die erste dauernde Veränderung auftritt; dieser Werth würde mit dem constanten Werth, den p_1 schliesslich erreicht, zu combiniren sein, um die Plasticität ihrem Betrage nach zu ermitteln. Es ist jedoch bisher nicht möglich gewesen, jenen Werth ausfindig zu machen, weil er ausserordentlich tief liegt und es deshalb erforderlich ist, die Versuchsreihe mit äusserst kleinen Beanspruchungen zu eröffnen. Ueberdies bietet das Material seiner sonstigen Eigenschaften wegen mannigfache äussere Schwierigkeiten dar, so dass, unter Vorbehalt der Fortsetzung dieser Untersuchungen, zu anderen Materialien übergegangen wurde.

Unter diesen erwies sich eines überraschender Weise als ebenfalls *in hohem Grade plastisch: es ist der Flussspath*. Die Versuche verlaufen hier in ganz ähnlicher Weise wie beim Steinsalz, auch hier bildet sich bei einwurfsfreiem Verfahren eine tadellose Mulde aus, und zahlreiche Exemplare solcher Mulden sind während der seit ihrer Erzeugung vergangenen Monate unverändert geblieben. Nur ist hier der Bereich, innerhalb dessen p_1 noch ansteigt, ehe es constant wird, grösser als beim Steinsalz, und der Punkt, bei welchem die dauernde Veränderung in die Erscheinung tritt, lässt sich feststellen, wenn man mit hinreichend kleinen Beanspruchungen beginnt. Dabei ergibt sich das Resultat, dass die elastische Vollkommenheit etwa ein Drittel der Festigkeit ist, die Plasticitätszahl also etwa den Werth $\frac{2}{3}$ hat. Dass bei der bezüglichen Berechnung diejenigen Werthe zu Grunde gelegt sind, bei denen die elastische Nachwirkung nicht mehr theilhaftig ist, soll hier nochmals betont werden.

Die geschilderten Versuche haben von den vier Stoffen, welche sie betreffen, zwei, nämlich Quarz und Glas, als ent-

schieden spröde, die beiden anderen, nämlich Steinsalz und Flussspath, als entschieden plastisch erwiesen, und es scheint somit, dass die gewöhnliche Auffassung, wonach man es hier mit einem schroffen Gegensatze zu thun habe, Recht behalte. Jedoch zeigt zunächst schon der Vergleich zwischen Steinsalz und Flussspath, dass es verschiedene Grade von Plasticität giebt. Die Versuche an Flussspath lehren des weiteren, dass man mit grosser Vorsicht zu Werke gehen muss, wenn man selbst einer verhältnissmässig grossen Plasticität auf die Spur kommen will. Wurde nämlich in der entscheidenden Periode der Versuchsreihe die Drucksteigerung nicht allmählich genug ausgeübt oder traten versehentlich Stösse hierbei auf, so stellten sich Sprünge ein, welche die bereits gebildete Mulde durchsetzten, ohne sie freilich im übrigen irgendwie zu beeinträchtigen. Es darf hiernach nicht Wunder nehmen, dass man den Flussspath bisher allgemein für spröde gehalten hat. Für die Continuität des Ueberganges zwischen Plasticität und Sprödigkeit sprechen aber in besonders interessanter Weise Versuche, welche an Kalkspath und an einer eigens zu diesem Zwecke ausgewählten Glassorte angestellt wurden. Bei Kalkspath nämlich trat die Sprungebildung nicht, wie bei Glas und Quarz plötzlich, sondern ganz allmählich ein, der ursprüngliche Zustand wurde meist nicht völlig wieder erreicht, und die Beanspruchung erreichte zwar keinen constanten Werth, nahm aber zuletzt nur noch sehr langsam zu — lauter Anzeichen dafür, dass dieses Material, wenn es sich auch noch als spröde charakterisirt, doch eine gewisse Mittelstellung einnimmt. Sehr eigenartig verhielt sich die erwähnte Glassorte. Wurde nämlich der Druck mit der äussersten Vorsicht gesteigert, so trat bei demjenigen Werthe, bei welchem nach einer ungefähren Berechnung der Sprung zu erwarten gewesen wäre, ein solcher nicht ein, er erfolgte vielmehr erst bei einem weit grösseren Werthe, und auch sein Durchmesser war viel grösser, als die Theorie verlangte. Man hätte daher vor einem Räthsel gestanden, wenn nicht merkwürdiger Weise gleichzeitig mit dem grossen Sprung und gewissermaassen durch diesen ausgelöst, ein kleinerer, concentrischer, von der gewünschten Grösse sich gebildet hätte. Mir scheint dieses Verhalten die Auffassung nahe zu legen, dass das Material ein gewisses Bestreben hat,

den Zusammenhang seiner Theile auch über die kritische Grenze hinaus zu wahren, dass es schliesslich aber doch nachgeben muss und springt — eine Auffassung, die auch dadurch gestützt wird, dass bei diesen Stoffen zwar p_1 langsam zunimmt, andererseits aber q abnimmt. Je vorsichtiger man operirt, um so sicherer bleibt der Sprung in dem Augenblicke, wo er zuerst auftreten sollte, aus, es ist sogar einige Male gelungen, auch den zweiten Sprung zu vermeiden, und zu beobachten, wie bei weiterer Drucksteigerung mit einem Schlage drei concentrische Ringe sich bildeten. Dieses Verhalten einzelner Stoffe muss, um Klarheit zu gewinnen, noch weiter studirt werden, es ist aber auf Grund desselben schwer, sich von dem Schlusse fern zu halten, dass es absolut spröde Körper nicht gibt, dass es sich vielmehr nur um den Grad von Präcision und Vorsicht handelt, welcher erforderlich ist, um bei dem betreffenden Körper Spuren von Plasticität nachzuweisen.

Schliesslich ist noch eine Bemerkung zu machen über die Beziehung der Plasticität zur Härte. Von den untersuchten Stoffen sind die beiden sprödesten, Quarz und Glas, auch die härtesten, der plastischste, das Steinsalz, auch der weichste. Dass sich trotzdem die Stoffe nicht, wie vielfach angenommen wird, in zwei getrennte Gruppen ordnen, eine spröde-harte und eine plastisch-weiche, lehrt das Beispiel von Flussspath und Kalkspath; denn der härtere Flussspath¹⁾ ist in der gewöhnlichen Ausdrucksweise als plastisch, der weichere Kalkspath als spröde zu bezeichnen.

Jena, November 1891.

1) Nach der Härteskala Flussspath = 4, Kalkspath = 3; nach meinen Messungen (s. d. vorhergehenden Aufsatz) Flussspath = 106, Kalkspath = 95.

VI. Ueber die abstossende Kraft strahlender Körper; von Peter Lebedew.

Von Maxwell¹⁾ wurde nachgewiesen, dass auf absorbirende Körper von den auffallenden Wärme-(Licht)-Strahlen ein Druck P in der Richtung ihrer Fortpflanzung ausgeübt wird und dass dieser in der Form ausgedrückt werden kann:

$$(1) \quad P = \frac{E}{v},$$

hierin ist E die Energiemenge, welche dem Körper durch die auffallenden Strahlen pro Zeiteinheit zugeführt wird und v die Lichtgeschwindigkeit in dem Medium, in welchem sich der Körper befindet.

Unabhängig von Maxwell gelangten Bartoli²⁾ und Boltzmann³⁾ zu analogen Resultaten, indem sie den Fall der Reflexion behandelten. Bartoli fand, dass bei senkrechter Incidenz die Strahlen auf einen Spiegel einen Druck ausüben, welcher doppelt so gross ist wie der, welchen sie nach Maxwell auf einen absorbirenden Körper ausüben würden.

Im Nachfolgenden soll das Verhältniss der durch Strahlung hervorgebrachten Abstossung zu der Newton'schen Anziehung sowohl für unsere Sonne als auch für einen warmen kugelförmigen Körper im allgemeinen abgeleitet werden. Die gewonnenen Ausdrücke gelten nur für absolut schwarze Körper, deren Dimensionen gross sind gegenüber der Wellenlänge der auffallenden Strahlung; demnach können die interessanten Fragen bezüglich der abstossenden Kraft bei Kometenschweif und der gegenseitigen Wirkung zweier Nachbarmoleküle im Körper nicht gelöst, sondern nur angedeutet werden.

Da nur die Grössenordnung des gesuchten Verhältnisses von Interesse ist, so soll hier der einfachste Fall behandelt werden: der angezogene Körper sei kugelförmig, absorbire die

1) Maxwell, Electr. and Magn. Art. 792.

2) A. Bartoli, Exners Rep. **21**. p. 198. 1885. Siehe auch Boltzmann.

3) L. Boltzmann, Wied. Ann. **22**. p. 31. 1884.

ganze auf ihn fallende Energie und strahle sie dann gleichmässig nach allen Richtungen aus; die numerischen Rechnungen werden mit grossen Abrundungen durchgeführt werden.

Nehmen wir mit Langley die Solarconstante¹⁾ $C = 3$ Gramm-Calorien und das mechanische Wärmeäquivalent $B = 425$ Gramm-Meter an, so ist die auf 1 qcm in 1 Secunde auffallende Energiemenge E angenähert:

$$E = \frac{c}{60} B = 21 \text{ Gramm-Meter.}$$

Nehmen wir die Lichtgeschwindigkeit $V = 3 \cdot 10^8$ m an, so können wir nach (1) den Druck P berechnen, welchen ein Strahlenbündel von 1 qcm Querschnitt auf einen absorbirenden Körper in der Erdentfernung ausübt:

$$P = \frac{E}{V} = \frac{2}{3} \cdot 10^{-7} \text{ g}^2)$$

oder im absoluten Maasssystem:

$$(2) \quad P = 0,6 \cdot 10^{-4} \text{ Dyne.}$$

Wenn wir annehmen:

die Entfernung der Erde von der Sonne $\varrho = 15 \cdot 10^{12}$ cm,
die Bahngeschwindigkeit der Erde . . $\sigma = 3 \cdot 10^6$ cm,
so ist die Sonnenacceleration:

$$a = \frac{\sigma^2}{\varrho} = 0,6 \text{ cm.}$$

Somit zieht die Sonne 1 g Masse, welche sich in der Erdentfernung befindet, mit der Kraft A an:

$$(3) \quad A = 0,6 \text{ Dyne.}$$

Die Wirkung, welche die Sonne auf sie umkreisende Körper ausübt, besteht einerseits in der Newton'schen Anziehung, andererseits in der Abstossung durch Bestrahlung. Ist uns in der Erdentfernung ein kugelförmiger Körper gegeben, welcher die ganze auf ihn fallende Sonnenenergie absorbiert, um sie alsdann gleichmässig nach allen Richtungen auszu-

1) D. h. die Wärmemenge, welche senkrecht auf 1 qcm in 1 Minute auffällt.

2) Der Druck eines Strahlenbündels von 1 qm Querschnitt beträgt $\frac{1}{3}$ mg.

strahlen, ist r sein Radius in Centimetern und δ seine Dichte bezogen auf Wasser, so können wir sowohl die Kraft G , mit welcher er angezogen, als auch die Kraft H , mit welcher er abgestossen wird, berechnen:

$$G = \frac{4}{3} \pi r^3 \delta A$$

$$H = \pi r^2 P.$$

Hieraus lässt sich diejenige resultirende Kraft F berechnen und in Bruchtheilen der Gravitationskraft ausdrücken, mit welcher der Körper von der Sonne angezogen wird:

$$(4) \quad F = \frac{G-H}{G} = 1 - \frac{H}{G} = 1 - \frac{3}{4} \cdot \frac{P}{A \cdot r \cdot \delta}.$$

Für den gegebenen Körper repräsentirt F eine charakteristische Constante, welche unabhängig von der Entfernung von der Sonne ist, da P und A in derselben Weise von dieser Entfernung abhängen.

Ersetzen wir in (4) P und A durch ihre numerischen Grössen (2) und (3), so erhalten wir angenähert:

$$(5) \quad F = 1 - \frac{10^{-4}}{r \delta}.$$

Hieraus ist ersichtlich, dass bei allen Körpern, deren $\delta > 1$ und $r > 10$ m ist, die Abweichungen vom Newton'schen Gesetze unterhalb der Beobachtungsfehler genauer Messungen liegen.

Je kleiner wir r wählen, um so mehr tritt die abstossende Kraft der Sonne in den Vordergrund. Gehen wir zu Kometenschweiften über, welche bekanntlich hauptsächlich aus gasförmigen Kohlenwasserstoffen bestehen¹⁾, so stellen uns die einzelnen Molecüle Körperchen dar, bei welchen nach F. Exner²⁾ $\delta < 10$ und $r < 10^{-8}$ cm ist; auf diesen Fall jedoch lässt sich unsere Formel (5) in voller Strenge nicht anwenden, da die einzelnen Molecüle nicht absolut schwarze Körper sind und ihre Radien sehr klein sind gegenüber den Wellenlängen der auffallenden Strahlung; dennoch lässt die Formel (5) vermuthen, dass in diesem Falle die abstossende Kraft die anziehende um viele

1) Vgl. Scheiner, „Spectralanalyse der Gestirne“ Th. III. Cp. 3. Leipzig 1890.

2) F. Exner, Sitzungsber. d. Wien. Acad. (2) 91. p. 850. 1885. Exner's Rep. 21. p. 446. 1885. Wied. Beibl. 9. p. 714. 1885.

Male übersteigen kann, diese für verschiedene Dämpfe verschieden gross sein wird und umgekehrt proportional dem Quadrate der Entfernung von der Sonne abnimmt. Bredichin¹⁾ hat aus den Krümmungen von 40 Kometenschweiften nach der Methode von Bessel die abstossenden Kräfte berechnet, welche die Sonne auf verschiedene Schweifsubstanzen ausübt, und drei Werthe gefunden: **17,5, 1,1 und 0,2**; diese Werthe lassen sich ungezwungen auf die mechanische Wirkung der Strahlung zurückführen, ohne mit Zöllner²⁾ zu der Annahme einer electrostatischen Ladung der Sonne greifen zu müssen.

Es sei bemerkt, dass schon Faye³⁾ die Meinung äusserte, dass die abstossende Kraft der Sonne in ihrer Strahlung zu suchen sei.

Wir wenden uns zu den allgemeinen Betrachtungen: ein jeder Körper, dessen Temperatur vom absoluten Nullpunkte verschieden ist, strahlt und übt auf einen benachbarten Körper ausser der Newton'schen Attraction noch eine Repulsion durch Strahlung aus.

Befindet sich an der Stelle der Sonne ein kugelförmiger Körper, dessen Radius R in Centimetern und Dichte Δ ist und strahlt 1 qcm seiner Oberfläche Q Gramm-Calor. in 1 Secunde aus, so können wir diesen Fall, gestützt auf die für die Sonne gefundenen Resultate behandeln, indem wir berücksichtigen, dass:

der Sonnenradius $R_0 = 7 \cdot 10^{10}$ cm,

die Dichte der Sonne $\Delta_0 = 1,4$,

die Strahlung von 1 qcm seiner

Oberfläche in 1 Secunde . . . $Q_0 = 2000$ Gramm-Calor.⁴⁾

Bezeichnen wir durch s das Verhältniss der abstossenden

1) Th. Bredichin, „Révision des valeurs numériques de la force répulsive“ in Comission bei Voss Leipzig 1885.

2) Zöllner, „Ueber die Natur der Kometen“ Leipzig 1872.

3) Faye, Compt. rend. **93**, p. 11 u. p. 362. 1881.

4) Wenn in der Erdentfernung $q = 15 \cdot 10^{12}$ cm in 1 Secunde die Wärmemenge von $c/60 = 0,05$ Gramm-Calor. auf 1 qcm fällt so strahlt 1 qcm der Sonnenoberfläche, welche sich in der Entfernung $R_0 = 7 \cdot 10^{10}$ cm vom Centrum befindet, die Wärmemenge $Q_0 = 0,05 \cdot (q/R_0)^2 = 2000$ Gramm-Calor. in 1 Secunde aus.

Kraft der Strahlung zu der Newton'schen Anziehungskraft, so können wir behaupten, dass s direct proportional mit Q umgekehrt proportional mit Δ und umgekehrt proportional mit R^1 ist.

Für die Sonne haben wir aus (5) die Grösse s_0 :

$$s_0 = \frac{10^{-4}}{r\delta}.$$

Für einen jeden anderen Körper haben wir somit:

$$(6) \quad s = s_0 \cdot \frac{Q}{Q_0} \cdot \frac{\Delta_0}{\Delta} \cdot \frac{R_0}{R}$$

oder wenn wir die Grössen s_0 , Q_0 , Δ_0 und R_0 durch die entsprechenden numerischen Grössen ersetzen, so erhalten wir angenähert:

$$(7) \quad s = 5 \cdot \frac{Q}{r\delta R \Delta} \cdot 10^3.$$

Die Resultante K der Anziehung und Abstossung ist:

$$(8) \quad K = 1 - s = 1 - 5 \frac{Q}{r\delta R \Delta} \cdot 10^3.$$

Für einen schwarzen Körper fand Christiansen²⁾, dass 1 qcm seiner Oberfläche bei 0° C. in 1 Secunde Q' Gramm-Calor. ausstrahlt, angenähert:

$$Q' = (1,21 \cdot 10^{-12}) \cdot (273)^4 = 0,004 \text{ Gramm-Calor.}$$

Somit ist die Kraft K' mit welcher ein kugelförmiger absolut schwarzer Körper, dessen Radius R cm, dessen Dichte Δ und dessen Temperatur 0° ist, im Weltraume einen anderen kugelförmigen Körper, dessen Radius r cm und dessen Dichte δ ist, anzieht, durch den Ausdruck gegeben:

$$(9) \quad K' = 1 - \frac{20}{r\delta R \Delta}.$$

Demnach würden sich im Weltraume zwei Körper, deren Temperaturen 0°, deren Radien $R = r = 2$ mm und Dichten $\Delta = \delta = 10$ sind, weder anziehen noch abstossen. Lassen wir die Radien der Körper noch kleiner werden, so sehen wir, dass bei ihnen die Abstossung erheblich grösser wird wie die Anziehung: so würden sich Staubtheilchen, deren Radien

1) Da die anziehende Kraft der Masse mit R^3 und die abstossende Kraft der Strahlung mit R^2 proportional ist.

2) Christiansen, Wied. Ann. 19. q. 272. 1883.

kleiner sind wie ein Tausendstel Millimeter bei einer Temperatur von 0° im Weltraume mit einer Kraft abstossen, deren Grössenordnung um eine Million die Grössenordnung der Newton'schen Anziehung übersteigt.

Wählen wir die Radien der Körper noch kleiner, so können wir allmählich zu den Molekulardimensionen übergehen. Auf einzelne Moleküle ist jedoch unsere Formel (8) nicht mehr anwendbar, da die Moleküle nicht absolut schwarze Körper sind und sowohl ihre Dimensionen als auch ihre gegenseitigen Abstände in Körpern klein sind gegenüber den Wellenlängen der Strahlung: die Wirkung zweier Moleküle aufeinander muss demnach in complicirterer Weise, wie die zweier Resonatoren, behandelt werden.

Wenn die Gleichung (8) uns nicht unmittelbar die Wirkung zweier Moleküle aufeinander gibt, so macht sie uns doch darauf aufmerksam, dass wir bei den Untersuchungen des Wesens der sogenannten „Molekularkräfte“ nicht ohne weiteres die Kräfte, welche durch gegenseitige Bestrahlung der Moleküle entstehen, vernachlässigen können, ohne zuerst bestimmt zu haben, welchen Bruchtheil der Molekularkräfte sie bedingen.

Moskau, im August 1891.

VII. Ueber die Wärmeleitung der Gase; von L. Graetz.

I. Seitdem ich im Jahre 1881 Versuche über die Wärmeleitung der Gase publicirt hatte, in denen zuerst gefunden war, dass der Temperaturcoefficient der Wärmeleitung für Luft und Wasserstoff nicht gleich dem der Reibung ist (0,00277), wie man erwarten konnte, und wie ihn Winkelmann gefunden hatte, sondern dass er nahezu gleich dem von der Clausius'schen Theorie geforderten (0,00183) ist, hat Hr. Winkelmann theils selbst, theils durch einen Schüler eine Reihe von Arbeiten publicirt, in denen er Neubestimmungen dieses Coefficienten nach etwas veränderten Methoden und mit immer grösserer Sorgfalt vornahm.

Diese Versuche haben Hrn. Winkelmann allmählich zu immer grösserer Annäherung an mein Resultat gebracht, was ich deswegen mit Vergnügen constatire, weil dadurch die Einwendungen, die Hr. Winkelmann gegen meine Arbeit erhoben hat, factisch als unerheblich widerlegt sind. Die (mehr als asymptotische) Annäherung an meine Zahlen zeigt sich deutlich in folgender Zusammenstellung:

		Luft:	Wasserstoff:
Winkelmann	1876 ¹⁾	0,00277	0,00277
"	1883 ²⁾	0,00208	0,00208
"	1886 ³⁾	0,00206	0,00206
Eichhorn	1890 ⁴⁾	0,002045	0,002045
Winkelmann	1891 ⁵⁾	0,00190	0,00175
Graetz	1881 ⁶⁾	0,00185	0,0016

Die von Hrn. Winkelmann 1891 erhaltenen Zahlen sind innerhalb der möglichen Fehlergrenzen identisch mit meinen 1881 erhaltenen Zahlen, womit, da auch Hr. Christiansen⁷⁾

1) Winkelmann, Pogg. Ann. **159**. p. 177. 1876.

2) Winkelmann, Wied. Ann. **19**. p. 649. 1883.

3) Winkelmann, Wied. Ann. **29**. p. 68. 1886.

4) Eichhorn, Wied. Ann. **40**. p. 697. 1890.

5) Winkelmann, Wied. Ann. **44**. p. 177. 1891.

6) Graetz, Wied. Ann. **14**. p. 232. 1881.

7) Christiansen, Wied. Ann. **14**. p. 23. 1881.

zu demselben Resultat kam, diese Frage wohl endgültig erledigt ist. (In Bezug auf Schleiermacher's Zahlen s. u.)

II. Dagegen erhält Winkelmann in der letzten Arbeit (1891) für die absoluten Werthe der Wärmeleitung von Luft und Wasserstoff bedeutend grössere Zahlen, als ich sie früher gefunden hatte. Es ist nämlich k_0 nach

	Graetz 1881	Winkelmann 1891
Luft	0,00004838	0,0000555
Wasserstoff	0,0003190	0,0003829

Die Zahlen von Winkelmann sind jedoch nicht richtig. Es ist überhaupt meines Erachtens die Form der Apparate von Winkelmann (begrenzte Cylinder) nicht geeignet zu einer absoluten Constantenbestimmung, weil sich die Theorie für sie nicht streng durchführen lässt. Die Formel dagegen, die Winkelmann 1876 aufgestellt und 1891 wieder benutzt hat, lässt sich leicht als unrichtig nachweisen, wodurch seine absolute Constantenbestimmung ihre Grundlage verliert. (Auf die Temperaturcoefficienten hat das keinen Einfluss.)

Hr. Winkelmann behandelt nämlich 1876 die beiden Endflächen der Cylinder so, als ob sie Stücke der Mantelfläche wären, d. h. er setzt die Wärmemenge, die durch eine zwischen beide begrenzte Cylinder gelegte parallele Fläche hindurchgeht, constant und zwar gleich

$$w = \text{Const.} = -k \{ (h + 2(\varrho - r)) 2 \varrho \pi + 2 \varrho^2 \pi \} \frac{d\vartheta}{d\varrho},$$

wo ϑ die Temperatur, r der Radius des innern Cylinders, ϱ ein Abstand von der Axe, h die Höhe des inneren Cylinders ist. Die von den Endflächen ausgehende Wärmemenge ist aber nicht $2 \varrho^2 \pi (d\vartheta/d\varrho)$, sondern $2 \varrho^2 \pi (d\vartheta/dz)$, wo z die Richtung der Cylinderaxe ist. Aus diesem incorrecten Ansatz leitet der Verf. richtig für die pro Zeiteinheit durch Leitung abgegebene Wärmemenge den Ausdruck ab

$$w = \frac{k \pi 2 \pi \cdot (h - 2r)}{\log \text{nat} \frac{R(r+h)}{r(3R+h-2r)}}$$

und diesen Ausdruck benutzt er auch jetzt (1891) zur Berechnung der absoluten Werthe der Wärmeleitung.

Richtig wird das Problem gelöst, indem man für die Temperatur zwischen den mittleren Theilen der Mantelflächen den aus der Differentialgleichung für die stationäre Bewegung abzuleitenden Werth

$$\vartheta = \frac{r}{\log \text{nat} \frac{r}{R}} \log \frac{\varrho}{R}$$

und für die Temperatur zwischen den mittleren Theilen der Endflächen den Werth

$$\vartheta = \frac{r}{H-h} (H-2z)$$

annimmt. Für die durch diese mittleren Stücke (deren Grösse von vornherein nicht anzugeben ist) hindurchgehende Wärmemenge erhält man pro Flächeneinheit und Zeiteinheit

$$\frac{k r}{\log \frac{R}{r}} \frac{1}{\varrho} \text{ für die Mantelstücke und } \frac{2 k r}{H-h} \text{ für die Endstücke.}$$

Für den ganzen übrigen Raum, den Randraum, ist jedoch die Temperaturvertheilung viel complizirter. Es liesse sich die Aufgabe wohl in ähnlicher Weise behandeln, wie es Kirchhoff¹⁾ bei dem Condensator gethan hat und die Lösung würde dann auf Thetafunctionen führen. Ich habe die immerhin schwierige Rechnung nicht durchgeführt. Eine angenäherte Berechnung erhält man, wenn man annimmt, dass in die ganze äussere Mantelfläche eine Wärmemenge eintritt, die sich nach der ersten, in die ganze äussere Endfläche eine Wärmemenge, die sich nach der zweiten Formel berechnet. Es wird dann

$$\omega = 2 \pi k r \left\{ \frac{H}{\log \frac{R}{r}} + \frac{2 R^2}{H-h} \right\}$$

Eine numerische Ausrechnung mit den von Winkelmann (p. 435) gegebenen Zahlen liefert für den Factor von $k r$ die Zahl 256,0. Winkelmann hat aus seiner Formel für diesen Factor den Werth 234,66 berechnet. Der Unterschied beträgt 9,1 Proc. Um so viel ist ungefähr der von Winkelmann berechnete Werth von k_0 zu gross. Es würde sich

1) Kirchhoff, Ges. Abh. p. 101.

also für Luft statt des von Winkelmann gegebenen Werthes $k_0 = 0,0000555$ der Werth berechnen

$$k_0 = 0,0000500$$

in weit besserer Uebereinstimmung mit meinen Zahlen (0,0000484).

Bei meinen Versuchen wurden kugelförmige Gefässe angewendet, für welche sich die Theorie streng entwickeln liess, und diese eignen sich daher weit mehr zu einer absoluten Constantenbestimmung.

Was die Kohlensäure betrifft, so habe ich schon in meiner Arbeit 1881 darauf aufmerksam gemacht, dass die Absorption der strahlenden Wärme in ihr die Resultate fälschen muss. Seit dieser Zeit ist durch die Versuche von Lecher und Pernter ¹⁾, Lecher ²⁾, Heine ³⁾, Röntgen ⁴⁾, Keeler ⁵⁾, Angström ⁶⁾ gezeigt worden, dass die Absorption durch Kohlensäure weit beträchtlicher ist, als man früher annahm. Dies wird ein Hauptgrund für die grösseren Unterschiede sein, die gerade bei der Kohlensäure zwischen den verschiedenen Beobachtungsmethoden für die Wärmeleitung und deren Temperaturcoefficienten auftreten.

III. Hr. Schleiermacher ⁷⁾ hat vor einigen Jahren einige Arbeiten über Wärmeleitung und Strahlung publicirt, in denen er eine ganz andere Methode anwendete und in denen er sowohl in Bezug auf die absoluten Werthe, wie in Bezug auf die Temperaturcoefficienten zu sehr abweichenden Resultaten gelangte. Gegen diese Versuche haben bereits Winkelmann und Eichhorn (l. c.) einige kleinere Bedenken erhoben, die jedoch kaum Wesentliches betreffen. Zu diesen liesse sich noch hinzufügen, dass erstens die Wärmeableitung durch die Zuleitungsdrähte wohl einige Procente beträgt, und was wesentlich ist, dass vermöge des starken Temperaturgefälles die

1) Lecher u. Pernter, Wied. Ann. **12.** p. 180. 1881.

2) Lecher, Wied. Ann. **12.** p. 466. 1881.

3) Heine, Wied. Ann. **16.** p. 444. 1882.

4) Röntgen, Wied. Ann. **23.** p. 259. 1884.

5) Keeler, Am. Journ. **28.** p. 190. 1884.

6) Angström, Wied. Ann. **39.** p. 275. 1890.

7) Schleiermacher, Wied. Ann. **26.** p. 287. 1885. **34.** p. 623. 1888.

Oberflächentemperatur des Drahtes eine andere ist, als die aus den Widerstandsmessungen abgeleitete Mitteltemperatur. Der Haupteinwand gegen die Methode aber ist folgender. Es wird von Hrn. Schleiermacher die gesammte in dem Draht entwickelte Wärme nach dem Joule'schen Gesetz berechnet und diese als durch Leitung und Strahlung abgegeben betrachtet. Dabei ist stillschweigend angenommen, dass die vom Strome abgegebene Energie nur als Wärme in dem Draht erscheint. Wir wissen aber, dass der Strom die Metalle, die er durchfliesst, auch disaggregirt und zerstäubt. Bei grosser Stromstärke lässt sich diese Zerstäubung direct sehen. Ob sie nun eine primäre Wirkung des Stromes ist oder durch occludirte Gase entsteht, jedenfalls muss der Strom dabei eine gewisse Disgregationsarbeit leisten, die von der Joule'schen Wärme abgezogen werden muss. Dadurch verkleinern sich die Werthe für Wärmeleitung und Strahlung, gegen diejenigen, welche Hr. Schleiermacher erhält. Man kann nicht als Gegenargument anführen, dass die Berechnung des mechanischen Wärmeäquivalents aus der Joule'schen Wärme doch richtige Resultate ergeben hat. Denn bei diesen Versuchen geben die abgeschleuderten Theilchen ihre Energie auch wieder an die Calorimetersubstanz ab.

Wenn nun ferner, wie die Versuche von Berliner¹⁾ lehren, die Zerstäubung wesentlich durch das Freiwerden occludirter Gase bedingt wird, so würde dadurch eine neue Fehlerquelle in die Schleiermacher'schen Versuche hineingebracht, indem die frei werdenden Gase durch Strömung Wärme transportiren. Dadurch würde auch die übergeführte Wärmemenge zu gross erscheinen und zwar im Verhältniss der Wärmeleitungsfähigkeiten, wie es Hrn. Schleiermacher's Resultate thatsächlich zeigen. Was von Berliner für glühende Drähte nachgewiesen ist, muss in geringerem Grade auch bei dunkel erwärmten Drähten auftreten. Durch diese zwei Fehlerquellen lassen sich die Schleiermacher'schen abweichenden Resultate wohl erklären.

Als Resultat dieser drei Bemerkungen möchte ich anführen, dass in Bezug auf die Temperaturcoefficienten meine

1) Berliner, Wied. Ann. 33. p. 289. 1888.

Bestimmungen von 1881 jetzt voll bestätigt sind und dass die Abweichungen, die von meinen absoluten Zahlen sich anderen Beobachtern ergeben haben, entweder durch falsche Berechnung oder durch nicht einwurfsfreie Versuche hervorgerufen sind, sodass ich heute noch meine damaligen Bestimmungen, die in Bezug auf die absoluten Werthe auch mit denen von Kundt und Warburg übereinstimmen, für die sichersten halten muss.

München, November 1891.

VIII. *Ueber Doppelbrechung in rotirenden Flüssigkeiten; von Karl Umlauf.*

Seit mehr als einem Jahrzehnt ist die Thatsache bekannt, dass in gewissen Flüssigkeiten, die durch mechanische Einwirkungen in einen Zustand ungleicher Spannung versetzt sind, Doppelbrechung des Lichts hervorgerufen wird, analog der in festen, elastischen oder zähen, plastischen Körpern durch Druck oder Zug erzeugten. Nachdem Maxwell diese Doppelbrechung in einem durch einen Spatel bewegten, dickflüssigen Canadabalsam gefunden hatte, constatirte Kundt¹⁾ dieselbe in einer grösseren Anzahl von Flüssigkeiten, meist Colloiden und Oelen, indem er sie zwischen zwei concentrischen Cylindern in Rotation versetzte. Nach Kundt hat sich insbesondere G. de Metz²⁾ eingehender mit diesen Untersuchungen befasst, und es ist ihm gelungen, für verschiedene Oele den durch die Rotation hervorgerufenen Gangunterschied des ordentlichen und des ausserordentlichen Strahls quantitativ zu bestimmen. Er fand, dass die Grösse der Doppelbrechung für ein und dieselbe Flüssigkeit bei constanter Temperatur proportional der Rotationsgeschwindigkeit, bei constanter Geschwindigkeit proportional dem Reibungscoefficienten der Flüssigkeit ist.

Eine Theorie der Erscheinungen für bewegte Flüssigkeiten hat Kundt³⁾ auf Grund hydrodynamischer Untersuchungen von Stokes gegeben.

Für leimartige Flüssigkeiten (Colloide) fehlen bisher quantitative Bestimmungen. Doch haben bereits V. von Ebner⁴⁾ und später Ambronn⁵⁾ constatirt, dass gewisse Gummiarten in zähflüssigem Zustande sich optisch entgegengesetzt ver-

1) Kundt, Wied. Ann. **13**. p. 110. 1881.

2) G. de Metz, Wied. Ann. **35**. p. 497. 1888.

3) l. c. p. 117.

4) V. von Ebner, Untersuchungen über die Ursachen der Anisotropie organischer Substanzen. p. 28. Leipzig 1882.

5) Ambronn, Wied. Ann. **38**. p. 159. 1889.

halten
geknüp
dieser
mitgeth
Oele d
und di
Prüfun
andere
stoffen
von K
keit de
centris
weise l

Di
ausser
angeste
sator.

A
schwer
diger
Höhe
zweiter
ein Zv
übrig
Rad m
diente
Pferde
einand
Durch
meter,
ratur
bestim
ausgeh
spiegel
sches I

1)
statt fü
Ann.

halten als andere, und Ambronn hat daran die Bemerkung geknüpft, dass dies ebenso auch für leichtflüssige Lösungen dieser Substanzen gelten müsse. Zweck der im Folgenden mitgetheilten Untersuchungen war, die von de Metz für die Oele durchgeführten Messungen auf die Colloide auszudehnen und die oben angegebenen Erscheinungen einer genaueren Prüfung zu unterwerfen; im Anschluss daran sind mehrere andere Flüssigkeiten, besonders Gemische von Kohlenwasserstoffen, von neuem untersucht worden; endlich konnte eine von Kundt theoretisch abgeleitete Formel für die Abhängigkeit der Doppelbrechung von dem Abstände der beiden concentrischen Cylinder durch einige Versuche wenigstens theilweise bestätigt werden.

Apparat und Beobachtungsmethode.

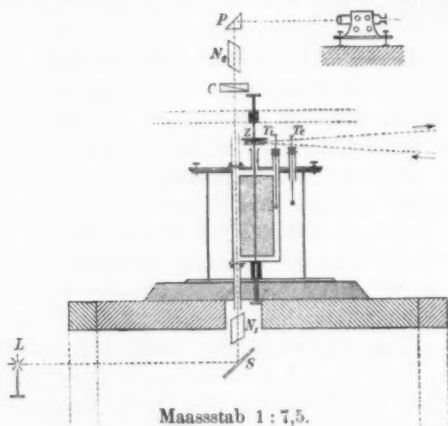
Die Messung des Gangunterschiedes des ordentlichen und ausserordentlichen Strahls geschah wie bei den von de Metz angestellten Versuchen durch einen Babinet'schen Compensator. Der Apparat¹⁾ war folgendermassen construirt:

Auf einem starken Holzrahmen war ein mit einem schweren, gusseisernen Fusse versehener hohler, doppelwandiger Messingcylinder von 54 mm Durchmesser und 110 mm Höhe vertical befestigt; in demselben rotirte concentrisch ein zweiter von 42 mm Durchmesser und 100 mm Länge, sodass ein Zwischenraum von 6 mm zur Aufnahme der Flüssigkeit übrig blieb. Die Axe des beweglichen Cylinders trug ein Rad mit Nute zur Aufnahme des Treibriemens; als Motor diente ein kleiner, Schmid'scher Wassermotor von ca. $\frac{1}{8}$ Pferdekraft. Boden und Deckel des festen Cylinders hatten einander entsprechende, durch Plangläser verschlossene Durchbohrungen von ca. 11 mm Durchmesser. Zwei Thermometer, T_i und T_e (s. Fig. p. 306), dienten dazu, die Temperatur der Flüssigkeit und des umgebenden Hohlraumes zu bestimmen. Das von der Lichtquelle L , einem Argandbrenner, ausgehende Lichtbündel wurde zunächst durch einen Planspiegel S nach oben reflectirt, trat dann, durch ein Nicol'sches Prisma N_1 polarisirt, in die Flüssigkeit ein, ging weiterhin

1) In gewohnter exacter und verständnissvoller Weise in der Werkstatt für Feinmechanik des Hrn. Krille in Leipzig ausgeführt.

durch den Babinet'schen Compensator C , darauf durch ein zweites Nicol N_2 und wurde endlich durch ein totalreflectirendes Prisma nach dem Beobachtungsfernrohre geworfen. Die Polarisationssebene des Polarisators N_1 stand radial, die des Analysators N_2 tangential zum rotirenden Cylinder, die Axen des Compensators bildeten mit den Polarisationssebenen der Nicols einen Winkel von 45° .¹⁾

Der innere, bewegliche Messingcylinder von 42 mm Durchmesser konnte durch einen massiven Hartgummicylinder von 46,6 mm Durchmesser ersetzt, der zur Aufnahme der Flüssigkeit dienende Zwischenraum also auf 3,7 mm beschränkt werden. Das Hartgummi verdiente vor dem Messing deshalb den



Vorzug, weil die störenden Lichtreflexe der Cylinderwand weniger bemerkbar wurden und weil dasselbe gegen chemische Einwirkungen der Flüssigkeiten unempfindlich war. Die Axe des rotirenden Cylinders trug ausser dem Rade für den Treibriemen noch ein Zahnrad Z mit 20 Zähnen zur Bestimmung der Rotationsgeschwindigkeit; durch Anhalten eines Kartenblattes wurde ein Ton erzeugt, dessen Höhe durch Vergleichen mit einer kleinen, gut abgestimmten Metallharmonika gefunden und aus dessen Schwingungszahl sofort die Zahl der Umdrehungen des Cylinders in der Secunde bestimmt werden konnte.

¹⁾ Kundt, l. c. p. 118.

Die doppelte Wandung des feststehenden Cylinders ermöglichte es, die Flüssigkeiten während der Versuche auf nahezu gleicher Temperatur zu erhalten. Zu diesem Zwecke wurde der Cylindermantel entweder mit der Wasserleitung in Verbindung gesetzt, oder es wurde durch eine Wasserheizung ein beständiger Strom warmen Wassers erzeugt. Temperaturen, die dem Eispunkt nahe lagen, wurden dadurch erreicht, dass eine vorher in einer Kältemischung abgekühlte Salzlösung circulirte.

Solange die Flüssigkeit in Ruhe war, zeigte das Gesichtsfeld einen schwarzen Interferenzstreifen. Bei Rotation des inneren Cylinders trat die bereits von de Metz ausführlich beschriebene Erscheinung auf: der Interferenzstreifen verschob sich nach einer Seite hin und nahm eine gekrümmte Gestalt an, derart, dass die stärkste Krümmung dem rotirenden Cylinder am nächsten war; mit wachsender Entfernung von demselben nahm die Grösse der Verschiebung zunächst rasch ab, um in der Nähe des festen Cylinders allmählich wieder zu wachsen. Die Verschiebung des Interferenzstreifens konnte direct gemessen werden durch eine auf dem Compensator aufliegende feine Glasscala; dann wurde der Interferenzstreifen durch Drehen der Mikrometerschraube des Compensators wieder in seine ursprüngliche Lage gebracht und die hierzu nöthige Verschiebung der Quarzkeile des Compensators an der Scala desselben abgelesen. Allen Messungen wurde der Theil des Streifens zu Grunde gelegt, welcher sich im Abstände von 1 mm vom rotirenden Cylinder befand.

Exakte Messungen des Gangunterschiedes waren nur bei mittleren Umdrehungsgeschwindigkeiten möglich, zwischen 20 und 60 in der Secunde; bei geringerer Geschwindigkeit arbeitete der Motor zu unregelmässig, bei höherer wurde das Gesichtsfeld bald getrübt und der Interferenzstreifen undeutlich. Selbst bei grösster Vorsicht gelang es nicht immer, alle Luftbläschen aus der Flüssigkeit und von den Cylinderwänden zu entfernen, wodurch die Beobachtung erschwert wurde. Da einerseits die Kraft des Motors eine verhältnissmässig geringe war, andererseits die zu untersuchenden Colloide vorher einer mehrfachen Filtration unterworfen werden mussten, so konnten immer nur ziemlich dünnflüssige Lösungen ver-

wendet werden; daher sind auch die beobachteten Gangunterschiede sehr gering und die Grenzen der Beobachtungsfehler verhältnissmässig weit.

Die Versuche.

I. Zunächst handelte es sich um die Messung der Doppelbrechung in *Colloiden*. Untersucht wurden eine Lösung von Kirschgummi, Tragant (Gummi *Tragacanthae*), Collodium, Gummi arabicum und zwei verschiedene Lösungen von Gelatine, diese erst rein und dann mit einigen Tropfen Schwefelsäure versetzt, sodass sie auch nach längerem Stehen nicht gelatinirten.

Der Gangunterschied Δ des ordentlichen und ausserordentlichen Strahls ist berechnet nach der von Jamin¹⁾ angegebenen Formel

$$\Delta = \frac{\delta}{D} \cdot \frac{\lambda}{2},$$

wo δ die beobachtete Verschiebung des Interferenzstreifens, D den Abstand zweier Interferenzstreifen im Babinet'schen Compensator, λ die Wellenlänge bedeutet. Für den von mir angewendeten Compensator betrug für weisses Licht

$$D = 1420,$$

gemessen in Scalentheilen der Mikrometerschraube.

In den folgenden Tabellen bezeichnet s das spezifische Gewicht, T_i die Temperatur der Flüssigkeit unmittelbar vor und nach dem Versuche, V die Umdrehungsgeschwindigkeit des inneren Cylinders. Der Gangunterschied Δ ist in Bruchtheilen einer Wellenlänge angegeben, F zeigt die Grenze der Beobachtungsfehler an. Mit α ist das Verhältniss $\Delta : V$, also die von de Metz „Coefficient der Doppelbrechung“ genannte Grösse bezeichnet.

Das Vorzeichen von Δ gibt an, in welchem Sinne die Doppelbrechung in den einzelnen Flüssigkeiten erfolgt. Wir bezeichnen dabei die Doppelbrechung, wie sie in rotirenden Oelen auftritt, als *negative*, das entgegengesetzte optische Verhalten demnach als *positives*.

1) Jamin, Ann. de chim. et de phys. (3) 29. p. 273. 1850.

1. Tragant.

 $s = 1,007$ (19°). $F = 7$ Proc.

T_i	V	δ	A	$10^6 \cdot \alpha$
15,2—15,5	26,0	20	+ 0,0074	285
14,0—15,2	36,6	27,5	+ 0,0097	265
13,8—14,7	43,5	29,2	+ 0,0130	237
13,8—15,7	54	32,5	+ 0,0114	211
13,2—14,8	58,1	34,0	+ 0,0120	207
13,2—15,7	65,2	37,5	+ 0,0132	202

2. Kirschgummi.

Hier konnten nur sehr wenige genaue Messungen ausgeführt werden, da die Lösungen zu sehr gefärbt waren und nach kurzer Zeit der Rotation gänzlich dunkel wurden.

T_i	V	δ	A	$10^6 \cdot \alpha$
24,5	29,0	26	+ 0,0092	317
24,0	32,6	33	+ 0,0116	356

3. Gummi arabicum.

 50 g wurden in 200 g destillirten Wassers gelöst; $s = 1,073$ (18°). $F = 6,5$ Proc.

T_i	V	δ	A	$10^6 \cdot \alpha$
14,9—16,2	33,5	70	— 0,0246	734
14,9—17,0	39,5	85	— 0,0300	759
14,3—15,2	42,2	100	— 0,0350	829
13,7—16,2	43,5	104	— 0,0366	841

4. Collodium.

Bei grösserer Rotationsgeschwindigkeit wurde der Streifen zu verschwommen und undeutlich.

 $s = 0,795$ (18°). $F = 3$ Proc.

T_i	V	δ	A	$10^6 \cdot \alpha$
15,0—17,2	25,0	91	— 0,0320	128
14,2—16,9	31,0	101	— 0,0356	118
14,7—16,5	35,0	110	— 0,0387	111

5. Gelatine.

 $F = \text{ca. } 7 \text{ Proc.}$ I. Lösung A. 120 g wurden in ca. 1600 g Wasser gelöst. $s = 1,051$ (21°).

T_i	V	δ	A	$10^6 \cdot \alpha$
30,0	32,6	43,5	- 0 01532	470
30,8	34,5	50	- 0,01761	510
30,8	41,1	61	- 0 02148	523
37,0	25,9	16,5	- 0,00581	224
37,0	33,0	20	- 0,00704	213
37,0	43,5	23,5	- 0 00827	190
36,5	58,1	36	- 0,01267	218

II. Lösung A, mit Schwefelsäure versetzt; nicht gelatinierend.

T_i	V	δ	A	$10^6 \cdot \alpha$
33,0	30,8	11,5	- 0,00405	127
32,2—33,7	38,8	13,5	- 0,00475	
30,0—29,7	34,5	13	- 0,00458	133
28,2—28,8	38,8	17,5	- 0,00615	159
25,8—26,8	34,5	15,5	- 0,00546	158
21,2—22,0	25,9	21,5?	- 0,00757?	
19,0—20,0	28,8	26,5	- 0,00933	324
16,0—16,5	28,8	55	- 0,01937	673

III. Lösung B. 300 g der Lösung A wurden mit 200 g Wasser verdünnt; $s = 1,015$ (22°).

T_i	V	δ	A	$10^6 \cdot \alpha$
26,0	26,5	10,5	- 0,00370	140
26,2	29,0	13	- 0,00458	158
26,5	32,6	16,5	- 0,00581	180
26,5	35,5	20,0	- 0,00704	198
26,5	41,1	25	- 0,00880	214
26,5	43,5	30	- 0,01056	243

IV. Lösung B, mit Schwefelsäure versetzt, nicht gelatinierend.
Bei 25° Doppelbrechung unmessbar gering.

T_i	V	δ	A	$10^6 \cdot \alpha$
14,9	29,0	26	- 0,00912	314
14,8—14,0	34,5	28	- 0,00986	286
14,8—14,0	39	39	- 0,01500	385
13,7—13,1	48,8	49	- 0,01725	353

Die Ergebnisse der vorstehenden Beobachtungen sind im Wesentlichen folgende:

a) Die Doppelbrechung ist bei den untersuchten Colloiden innerhalb der angegebenen Grenzen unter sonst gleichen Verhältnissen *ungefähr proportional der Rotationsgeschwindigkeit*.

Bei Tragant, bei dem die Bedingungen für die Beobachtung relativ am günstigsten waren, zeigt die entschiedene Abnahme des Werthes von α , dass die Zunahme der Doppelbrechung in langsamerem Verhältnisse erfolgt als die Zunahme der Rotationsgeschwindigkeit.

Ob bei Gummiarabicum und Gelatine (s. 5, III) das Gegentheil stattfindet, wie es das Wachsen des Coëfficienten α verlangen würde, muss vorläufig unentschieden bleiben; man hat zu berücksichtigen, dass die Temperaturangaben nicht die gewünschte Genauigkeit besitzen können, da es sich als unausführbar erwies, die Temperatur der Flüssigkeiten im Momente der Beobachtung selbst zu bestimmen und dass andererseits, wie aus den Versuchen hervorgeht, schon geringe Temperaturschwankungen den Werth von α merklich beeinflussen.

b) Die Doppelbrechung nimmt bei constanter Rotationsgeschwindigkeit mit der Temperaturerhöhung ab.

c) Bei Tragant und Kirschgummi ist die Doppelbrechung *positiv*, bei Gummi arabicum, Collodium und Gelatine *negativ*. Lösungen von Tragant und Kirschgummi verhalten sich also bei Deformation durch scheerende Kräfte optisch entgegengesetzt wie Gummi arabicum, Collodium, Gelatine und die Oele. Diese Beobachtung steht im Einklange mit den von Ambronn und V. von Ebner mitgetheilten Untersuchungen des optischen Verhaltens dieser Substanzen in plastischem und festem Zustande.

d) Ein Zusatz von Schwefelsäure zur Gelatine, wodurch das Gelatiniren verhindert, die innere Constitution der Lösungen also erheblich modificirt wird, verringert die Doppelbrechung, vernichtet sie jedoch nicht.

e) Die Doppelbrechung der rotirenden Gelatinelösung wächst unter sonst gleichen Verhältnissen mit der Concentration der Lösung. Dieser Satz dürfte wohl allgemein für alle Colloide gelten.

Ob bei drehenden Flüssigkeiten die Drehung der Polarisationssebene durch die Doppelbrechung bei der Rotation beeinflusst wird, konnte bei der angewandten Methode der Beob-

achtung nicht näher untersucht werden. Ebenso wenig war der Apparat geeignet, die von Kundt seiner Zeit beim Colloidium beobachtete Anomalie betreffs der Lage der Schwingungsebenen des ordentlichen und ausserordentlichen Strahls zu erkennen.

II. Kohlenwasserstoffe und andere Flüssigkeiten.

Untersucht wurden zwei Sorten von Paraffinöl (Paraffinum liquidum, Pharmacopoea German. III.), Paraffin, Petroleum, Benzol, Benzin, Terpentinöl. Diese Kohlenwasserstoffgemische sind mit Ausnahme von Paraffinöl bereits von Kundt untersucht worden. Ich nahm die Versuche mit diesen Flüssigkeiten nochmals auf, um besonders ihr Verhalten bei niederen Temperaturen zu prüfen. Für Paraffinöl gelten, wie die folgenden Tabellen zeigen, die von G. de Metz gefundenen Gesetze.

1. Paraffinöl.

$$s = 0,870. \quad F = \text{ca. } 4 \text{ Proc.}$$

T_i	V	δ	A	$10^6 \cdot \alpha$
16,0—17,5	43,5	21	— 0,0074	170
7,0—9,0	32,6	30	— 0,0106	325
7,5—8,5	36,6	38	— 0,0134	366
7,0—8,5	48,8	48	— 0,0169	346

2. Paraffinöl.

$$s = 0,885. \quad F = \text{ca. } 5 \text{ Proc.}$$

T_i	V	δ	A	$10^6 \cdot \alpha$
32,0—32,5	35,0	19	— 0,00669	191
31,8—32,8	38,8	22	— 0,00775	200
30,5—32,0	38,8	25	— 0,00810	209
28,7—30,0	38,8	29	— 0,01021	263

Die Versuche bei niedrigeren Temperaturen ergaben keine zuverlässigen Resultate.

Alle anderen Kohlenwasserstoffgemische zeigten auch bei niederen Temperaturen keine Spur von Doppelbrechung. Paraffin (Erstarrungspunkt 45°) wurde bei ca. 46° beobachtet, Benzol (Erstarrungspunkt 3°) bei 3° . Terpentinöl, Petroleum und

Benzin wurden bis -1° abgekühlt und die Rotationsgeschwindigkeit bis 60 in der Secunde gesteigert, ohne dass Doppelbrechung auftrat.

Glycerin, Wasser und starke Zuckerlösung, bei 0° untersucht, liessen ebenfalls keine Doppelbrechung erkennen.

III. Alle bisher mitgetheilten Untersuchungen wurden mit dem Hartgummicylinder (Durchmesser 46,6 mm) ausgeführt; der Flüssigkeitsring hatte also eine Dicke von 3,7 mm. Nach der von Kundt entwickelten Theorie der Erscheinungen hängt nun die Grösse der Doppelbrechung insbesondere auch von der Entfernung des rotirenden vom festen Cylinder ab. Unter der Annahme nämlich, dass die entstandene Doppelbrechung der Grösse der Dilatation und Compression, welche die Flüssigkeit erleidet, proportional bleibt, ist an jeder Stelle der rotirenden Flüssigkeit die Doppelbrechung dem Werthe $dq/dr - q/r$ proportional, wo q die Geschwindigkeit, r die Entfernung des betreffenden Flüssigkeitsringes von der Axe des rotirenden Cylinders bedeutet.

Bezeichnet man den Radius des inneren Cylinders mit a , den des äusseren mit b und die Geschwindigkeit des inneren Cylinders wieder mit V , so ist nach Kundt:

$$\frac{dq}{dr} - \frac{q}{r} = - \frac{2aV}{b^2 - a^2} \cdot \frac{b^2}{r^2}.$$

Wählt man nun einen zweiten, rotirenden Cylinder mit Radius a' , so wird das Verhältniss der Gangunterschiede Δ und Δ' in beiden Fällen in Bezug auf gleichweit vom rotirenden Cylinder entfernte Theilchen unter sonst gleichen Umständen:

$$\frac{\Delta}{\Delta'} = \frac{\frac{2aV}{b^2 - a^2} \cdot \frac{b^2}{r^2}}{\frac{2a'V}{b'^2 - a'^2} \cdot \frac{b'^2}{r'^2}} = \frac{a(b^2 - a'^2)r'^2}{a'(b^2 - a^2)r^2}.$$

Vertauschte ich nun den Hartgummicylinder mit dem oben erwähnten Messingcylinder von 42 mm Durchmesser, so war:

$$\begin{array}{lll} a = 23,3 \text{ mm} & b = 27 \text{ mm} & r = 24,3 \text{ mm} \\ a' = 21 \text{ mm} & r' = 22 \text{ mm}, & \end{array}$$

da immer der Theil des Interferenzstreifens gemessen wurde, der sich in einer Entfernung von 1 mm vom rotirenden Cylinder befand. Setzen wir diese Werthe in obige Formel ein, so ergibt sich:

$$\frac{A}{A'} = 1,41.$$

Zur experimentellen Prüfung dieses von der Theorie geforderten Werthes untersuchte ich Collodium und Gummi arabicum; die Resultate sind in nachstehenden Tabellen enthalten.

1. Collodium.

a) Hartgummicylinder. $a = 23,3$ mm.

T_i	V	δ	A
16,0	25,0	91	— 0,0320
15,8	31,0	101	— 0,0356
15,5	35,0	110	— 0,0387

b) Messingcylinder. $a' = 21$ mm.

T_i	V	δ	A'
16,0	25,0	60	— 0,0211
16,0	32,0	66	— 0,0232
16,0	35,0	74	— 0,0261

Der beobachtete Werth von $A:A'$ schwankt also zwischen 1,48 und 1,53.

2. Gummi arabicum.

Auch hier war ein sehr bedeutender Einfluss der Entfernung beider Cylinder auf die Grösse der Doppelbrechung zu constatiren, doch stimmte der beobachtete Werth des Verhältnisses $A:A'$ mit dem von der Theorie geforderten weniger gut überein.

a) Hartgummicylinder.

T_i	V	δ	A
14,9—16,2	33,5	70	— 0,0246
14,9—17,0	39,5	85	— 0,0300
13,7—16,2	43,5	104	— 0,0366

b) Messingcylinder.

F_i	V	δ	Δ'
14,5	33,8	38	- 0,0135
14,0	39,6	44,5	- 0,0158
14,0	43,5	46	- 0,0162

Hier schwankt der Werth von $\Delta:\Delta'$ zwischen 1,72 und 2,26.

Ich beabsichtige, diese zuletzt behandelte Frage nach dem Einflusse der Entfernung beider Cylinder noch weiter zu verfolgen. Ebenso wird das Verhalten des Kirschgummi, sowie verschiedener Kohlenwasserstoffe bei niedrigeren Temperaturen den Gegenstand fernerer Untersuchungen bilden.

Leipzig, Physik. Institut d. Univ., im December 1891.

IX. Ueber die Interferenzerscheinungen in zwei planparallelen Platten; von Eug. Blasius.

(Hierzu Taf. V.)

Erscheinungen von der Art, die uns im Folgenden beschäftigt, wurden zuerst im Anfange dieses Jahrhunderts nahezu gleichzeitig von zwei verschiedenen Forschern Knox und Brewster entdeckt. Ersterer¹⁾ legte ebene oder gekrümmte Gläser so aufeinander, dass zwischen denselben dünne Luftschichten vorhanden waren und beobachtete nun das Licht, welches entweder mehreremal ein solches System oder verschiedene derartige Combinationen nacheinander passirte. Dabei fand er ausser den Newton'schen Farben, welche entstanden, wenn die Luftschicht hinreichend dünn war, noch weitere farbige Liniensysteme die zwar mit den Newton'schen Ringen oder Linien offenbar eng zusammenhingen, die aber auch an solchen Stellen der Gläsercombination sichtbar waren, wo wegen zu grosser Dicke der Luftschicht die Newton'schen Ringe oder Linien in gewöhnlichem Lichte fehlten. Das Princip dieser Erscheinung ist genau dasselbe wie das der von Brewster²⁾ in zwei Glasplatten von gleicher Dicke beobachteten und nach ihm benannten Interferenzlinien, und nur dem Umstande, dass weder Knox noch Brewster die Theorie ihrer Versuche ausarbeiteten, ist es zuzuschreiben, dass der Zusammenhang zwischen den Erscheinungen erst viel später erkannt wurde. Die dünnen Luftschichten spielen bei den Versuchen von Knox dieselbe Rolle wie die Glasplatten bei denjenigen Brewster's, und die Interferenzerscheinung hat in beiden Fällen ihren Grund in der folgenden einfachen Zerlegung der Lichtstrahlen. Fällt ein Strahl, sei es auf eine Platte von Glas, sei es auf die Schicht von Luft, so wird ein

1) John Knox, On some phenomena of colours exhibited by thin plates. Phil. Trans. of the Roy. Soc. of London. p. 161—181. 1815. Read April 6, 1815, datirt Belfast Oct. 6, 1812.

2) Brewster, On a New Species of Coloured Fringes produced by the Reflection of Light between two Plates of Parallel Glass of Equal Thickness. Edinb. Trans. 7. 1817.

Antheil
reflecti
Gangun
dieses
Schicht
Strahle
zwischen
reflecti
in beid
Ringe
schied
haben,
welche
so legt
der er
wird, c
Platte
Interfe
Knox

W
beding
des Lic
an dem
bei die
ten nic
durch
soweit
zeln
lung d
V
ster
soll d
Specia

§ 1. I

D
beoba
nungen

Antheil an der Vorderfläche, ein anderer an der Rückseite reflectirt. Dadurch bekommen die Strahlen einen gewissen Gangunterschied, wenn sie sich wieder vereinigen. Lässt man dieses Licht aber erst noch ein zweitesmal an einer ähnlichen Schicht von Glas oder Luft reflectiren, so zerlegen sich die Strahlen aufs neue und wieder entsteht ein Gangunterschied zwischen den an der Vorder- und den an der Hinterfläche reflectirten Antheilen. Wenn nun auch der Gangunterschied in beiden Fällen so gross ist, dass man keine Newton'schen Ringe oder Linien mehr sieht, so kann doch der Gangunterschied von Strahlen, welche die beiden Combinationen getroffen haben, sehr klein werden. Sind nämlich die Gangunterschiede, welche die beiden Combinationen einzeln verursachen, gleich, so legt der Antheil der Strahlen, welcher von der Vorderfläche der ersten Platte und der Hinterfläche der zweiten reflectirt wird, denselben Weg zurück, wie derjenige, der an der ersten Platte hinten, an der zweiten vorne reflectirt wird. Auf der Interferenz dieser Antheile beruhen die Erscheinungen, welche Knox und Brewster beobachtet haben.

Weniger interessant als diese sind bei denselben Versuchsbedingungen die Interferenzen, welche zwischen dem Antheil des Lichtes, der an den beiden Vorderflächen und demjenigen, der an den beiden Rückflächen reflectirt wird, stattfinden. Da sich bei diesen Strahlen die Gangunterschiede in den einzelnen Platten nicht mehr subtrahiren, sondern addiren, so können die dadurch verursachten Erscheinungen bei gewöhnlichem Lichte nur soweit sichtbar sein, als es die Interferenzerscheinungen der einzelnen Platten sind. Bei dickeren Platten muss also zur Darstellung dieser Erscheinungen homogenes Licht angewandt werden.

Von den zahlreichen Resultaten, welche Knox und Brewster und ihre Nachfolger auf diesem Gebiete gefunden haben, soll das Nothwendige bei Besprechung der verschiedenen Specialfälle erwähnt werden.

§ 1. Interferenzerscheinungen in zwei Platten von gleicher Dicke und in allgemeinsten Lage.

Die von Brewster in zwei Glasplatten von gleicher Dicke beobachteten Linien haben von allen gleichartigen Erscheinungen die grösste Bedeutung gewonnen durch ihre Anwendung

im Jamin'schen Interferenzialrefractor. Ihre Ableitung lässt sich, wie Hr. Mascart¹⁾ gezeigt hat, auf die Interferenzerscheinung der einzelnen planparallelen Scheibe gründen, die von Haidinger²⁾ zuerst an Glimmerplatten entdeckt und von ihm, sowie später (in Glasplatten) eingehender von Hrn. Mascart³⁾ und von Hrn. Lummer⁴⁾ untersucht wurde. Der Gangunterschied Δ der an den beiden Grenzebenen reflectirten Antheile eines Lichtstrahles ist, wenn e sein Einfallswinkel, d die Dicke und n der Brechungsexponent der planparallelen Platte ist:

$$\Delta = 2d\sqrt{n^2 - \sin^2 e}.$$

In der Nähe der senkrechten Incidenz stellen sich die Interferenzcurven als Kreise dar, bei schrägem Einfall des Lichtes gehen dieselben in parallele Linien über, die in einem grossen Bereiche bei kleinem Gesichtsfelde als annähernd äquidistante Geraden angesehen werden können. Kehren wir zu dem Falle der zwei Platten von gleicher Dicke zurück, so ergibt sich die Wegdifferenz für Systeme, denen die Differenz, bez. die Summe der Gangunterschiede in den einzelnen Platten zu Grunde liegt, als:

$$\Delta' = 2d(\sqrt{n^2 - \sin^2 e_1} - \sqrt{n^2 - \sin^2 e_2})$$

und

$$\Delta'' = 2d(\sqrt{n^2 - \sin^2 e_1} + \sqrt{n^2 - \sin^2 e_2}).$$

Wenn e_1 und e_2 die Einfallswinkel eines Strahles auf die beiden Platten bedeuten.

Hr. Lummer⁵⁾ hat gezeigt, dass das System, welches dem Gangunterschiede Δ' entspricht und welches wir kurzweg als Differenzsystem bezeichnen wollen, in gewöhnlichem Lichte dargestellt werden kann, nicht nur wie Brewster und seine Nachfolger beobachtet hatten, bei geringem, sondern auch bei beliebig grossem Winkel zwischen den Platten. Damit Δ'

1) Mascart, Ann. de Chim. et de Phys. (4) 23. p. 116—156. 1871.

2) Haidinger, Pogg. Ann. 77. p. 219. 1849. Sitzungsber. d. Acad. Wien 1854 u. Pogg. Ann. 96. p. 453. 1855.

3) Mascart, l. c.

4) O. Lummer, Wied. Ann. 23. p. 49. 1884.

5) O. Lummer, Wied. Ann. 24. p. 417—439. 1885.

gleich Null wird, ist ja nur nothwendig, dass e_1 gleich e_2 ist. Dieser Fall tritt ein für einen Strahl der zwischen den beiden Platten symmetrisch verläuft, d. h. der auf der Halbiringsebene ihres Flächenwinkels senkrecht steht. Hr. Lummer fand durch Rechnung und Beobachtung, dass die Interferenzlinien in der Nähe des symmetrischen Strahles äquidistante Geraden sind, welche der Schnittgeraden der beiden Plattenebenen parallel laufen. Beobachtet man in der Einfallsebene des symmetrischen Strahles aber unter anderen Einfallswinkeln, so verändern die Strahlen ihre Form und bilden in einem von Hrn. Joubin¹⁾ genauer untersuchten Falle Ellipsen. Dabei entfernt man sich allerdings beträchtlich von der Linie des Systems, für welche der Gangunterschied Null ist, und ist daher auch auf die Anwendung homogenen Lichtes angewiesen.

Auf den Fall, dem wir uns zuerst zuwenden wollen, führte folgende kurze Ueberlegung. Man stelle sich die beiden Glasplatten als Bestandtheile eines Nörrenberg'schen Polarisationsapparates vor. Sind dann die beiden Platten gleich geneigt gegen die Axe des Instrumentes, in welcher das Licht von der unteren Platte zur oberen läuft, so bleibt dies auch der Fall, wenn die Fassung der oberen Platte um die Axe des Instrumentes gedreht wird. Bei der Drehung fallen zweimal die beiden Einfallsebenen des in der Axe verlaufenden Strahles, den wir kurz einen Centralstrahl nennen wollen, zusammen, nämlich wenn die beiden Platten parallel sind und wenn die Fassung der oberen Platte aus dieser Stellung um 180° gedreht wird. In letzterem Falle wird der Centralstrahl identisch mit dem symmetrischen Strahle Lummer's, aber auch in den übrigen ist der Bedingung genügt, dass e_1 gleich e_2 ist, und es müssen daher auch ohne Anwendung homogenen Lichtes Interferenzlinien sichtbar sein.

Welche Gestalt die Curve für den Gangunterschied Null, oder kurz die Null-Curve besitzt, ergibt sich folgendermassen. Sind OL_1 und OL_2 (Fig. 1 Taf. V) die Plattenormalen, OS der ihren Winkel halbirende symmetrische Strahl, so schliesst jeder Strahl, welcher in der Ebene E liegt, die durch OS geht, und auf der Ebene L_1OL_2 senkrecht steht, denselben Winkel

1) P. Joubin, Journ. de Phys. (2) 5. p. 16—26. 1886.

mit OL_1 wie mit OL_2 ein. Die Strahlen der Ebene E , die Gesamtheit der Centralstrahlen, besitzen bezüglich der beiden Platten je gleiche Einfallswinkel und ergeben also als Null-Curve eine gerade Linie, welche der Schnittgeraden der beiden Ebenen parallel läuft.

Dasselbe Resultat folgt auch aus Hrn. Lummer's Ableitung. Für die Strahlen OX mit dem Gangunterschied Null besteht nämlich¹⁾ als Bedingung die trigonometrische Gleichung ersten Grades:

$$\sin 2\varrho \sin 2\varphi \cos \delta = 0$$

worin 2φ der Winkel zwischen den Platten, ϱ der Winkel zwischen OX und OS , und δ der Winkel zwischen den Ebenen XOS und L_1OL_2 ist. Sehen wir von den Werthen $\varphi = 0$ und $\varphi = \pi/2$ ab, so genügt der Gleichung sowohl $\varrho = 0$ als $\delta = \pi/2$. Ersterer Werth ($\varrho = 0$) entspricht dem symmetrischen Strahle selbst, der andere ($\delta = \pi/2$) lehrt uns aufs neue dass die Strahlen OX in der Ebene E liegen müssen.

Bei der oben angegebenen Versuchsanordnung wird durch die Drehung der oberen Platte der Winkel zwischen den Platten fortwährend geändert, während der Einfallswinkel des Centralstrahles constant bleibt. Man kann natürlich auch auf andere Weise zu denselben Lagen gelangen. Sind E_1 und E_2 (Fig. 2.) die beiden Plattenebenen und legt man parallel zu ihrer Schnittgeraden eine Ebene E , welche mit den beiden Platten gleiche Winkel einschliesst, so wird jeder in E liegende Strahl AB auf beide Platten unter demselben Winkel einfallen, also ein Centralstrahl sein. Um bei constantem Plattenwinkel zu beobachten, müsste man, da die Gläser begrenzt sind, jede oder wenigstens eine Platte in ihrer Ebene verschieben, während man gleichzeitig sowohl das Licht wie das Beobachtungsfernrohr nachzurücken hätte. Für eine genaue Justirung, wie sie ja die Interferenzerscheinungen in dicken Platten verlangen, eignet sich jedenfalls die zuerst angegebene Versuchsanordnung besser.

Wir wenden uns nun zur Untersuchung der in der Nähe der Null-Curve verlaufenden Curven kleiner Gangunterschiede in der Absicht, namentlich die Breite der Streifen, die Herr

1) Vgl. O. Lummer, Wied. Ann. 24. p. 428. 1885.

Lummer für die Gegend des symmetrischen Strahles abgeleitet hat, für diejenige der Centralstrahlen zu entwickeln.

In Fig. 1 Taf. V sollen OL_1 , OL_2 und OS wie früher die Plattenormalen bzw. den symmetrischen Strahl bedeuten. OC sei ein Centralstrahl dessen Einfallswinkel auf die Platten, COL_1 und COL_2 , c heiße. Durch OC lege man eine Ebene senkrecht zur Ebene COS und wähle in dieser Ebene dicht bei OC einen Strahl OA_1 . Dessen Winkelabstand von OC sei r . Liegt auf der anderen Seite von OC ein anderer Strahl OA_2 in gleicher Entfernung, so werden dessen Einfallswinkel auf die beiden Platten denen des Strahles OA_1 wechselweise gleich sein. Der Gangunterschied wird also wie man aus der Formel für \mathcal{A} ersieht, abgesehen von dem Zeichen, für OA_1 und OA_2 der gleiche sein, und es folgt daraus, dass die Interferenzerscheinung in der Nähe des Centralstrahles auf beiden Seiten des Mittelstreifens symmetrisch zu diesem ist. Den Winkel L_1CL_2 zwischen den beiden Einfallsebenen des Centralstrahles wollen wir 2χ nennen. Dann berechnen sich die Einfallswinkel $A_1OL_1 = e_1$ und $A_1OL_2 = e_2$ aus den sphärischen Dreiecken A_1CL_1 bzw. A_1CL_2 durch die Formeln:

$$\cos e_1 = \cos r \cos c + \sin r \sin c \cos (90 - \chi)$$

$$\cos e_2 = \cos r \cos c + \sin r \sin c \cos (90 + \chi).$$

Diese Ausdrücke entsprechen in der Form ganz den von Lummer in seiner Ableitung¹⁾ benutzten. Anstatt seiner Zeichen ν , φ und δ stehen hier nur r , c und $90 - \chi$. In Folge dessen ergibt sich, dass unsere weitere Entwicklung sich zum Theile wörtlich so führen lässt, wie diejenige Lummer's. Zunächst führen wir die eben aufgestellten Ausdrücke für $\cos e_1$ und $\cos e_2$ in die Formeln für \mathcal{A} und \mathcal{A}' ein, indem wir gleichzeitig $\mathcal{A}/2d$ als C_2 , $\mathcal{A}'/2d$ als C_1 bezeichnen; wir erhalten:

$$(I) \quad \left\{ \begin{array}{l} \sqrt{n^2 - 1 + (\cos r \cos c + \sin r \sin c \cos (90 - \chi))^2} \\ + \sqrt{n^2 - 1 + (\cos r \cos c - \sin r \sin c \cos (90 - \chi))^2} \end{array} \right. = C_1$$

$$(II). \quad \left\{ \begin{array}{l} \sqrt{n^2 - 1 + (\cos r \cos c + \sin r \sin c \cos (90 - \chi))^2} \\ - \sqrt{n^2 - 1 + (\cos r \cos c - \sin r \sin c \cos (90 - \chi))^2} \end{array} \right. = C_2.$$

Durch zweimaliges Quadriren und Reduziren gehen diese beiden in die eine Gleichung:

1) O. Lummer, Wied. Ann. **24**, p. 423. 1885.

$$(A) \quad \begin{cases} \sin^4 r \sin^2 2c \cos^2(90 - \chi) - \sin^2 r (k^2 \cos^2 c \\ + (4 \cos^2 c - k^2) \cos^2(90 - \chi) \sin^2 c) \\ + k^2 \left(n^2 - \sin^2 c - \frac{k^2}{4} \right) = 0. \end{cases}$$

über, in der k gleich C_1 oder C_2 zu setzen ist je nachdem wir das Summen- oder das Differenzsystem untersuchen. Wenn wir uns auf die Nähe des Centralstrahles beschränken, wie Herr Lummer auf diejenige des symmetrischen Strahles, so können wir $\sin^4 r$ gegen $\sin^2 r$ vernachlässigen, und die Gleichung (A) geht über in die Gleichung:

$$(B) \quad \begin{cases} \sin^2 r (k^2 \cos^2 c + (4 \cos^2 c - k^2) \cos^2(90 - \chi) \sin^2 c) \\ = k^2 \left(n^2 - \sin^2 c - \frac{k^2}{4} \right). \end{cases}$$

Aus dieser Gleichung ergibt sich für $k = 0$

$$(D) \quad \sin r \sin 2c \cos(90 - \chi) = 0.$$

Die dem Gangunterschiede Null entsprechende Linie ist die durch $\sin r = 0$ bestimmte Gerade, die wir schon kennen.

Aus B folgt ferner

$$\sin^2 r = \frac{k^2 \left(n^2 - \sin^2 c - \frac{k^2}{4} \right)}{k^2 \cos^2 c + (4 \cos^2 c - k^2) \sin^2 \chi \sin^2 c}.$$

Die entsprechende Gleichung des Herrn Lummer ist ¹⁾:

$$\sin^2 \varrho = \frac{k^2 \left(n^2 - \sin^2 \varphi - \frac{k^2}{4} \right)}{k^2 \cos^2 \varphi + (4 \cos^2 \varphi - k^2) \sin^2 \varphi} = \frac{k^2 \left(n^2 - \sin^2 \varphi - \frac{k^2}{4} \right)}{k^2 \cos 2\varphi + \sin^2 2\varphi}.$$

Unser Ausdruck für $\sin^2 r$ muss in denjenigen für $\sin^2 \varrho$ übergehen, wenn der Centralstrahl OC in den symmetrischen OS übergeführt wird. In der That verwandelt sich c dann in φ , während $\chi = \pi/2$ also $\sin \chi = 1$ wird.

Nehmen wir nun, wie es auch bei den früheren Arbeiten geschehen ist, an, dass die Dicke der Platten d sehr gross ist gegen eine geringe Anzahl, 10—20 Wellenlängen des Lichtes, so dürfen wir im Zähler des Ausdruckes für $\sin^2 r$, k^4 gegen k^2 vernachlässigen. Sehen wir dabei ab von dem Falle, dass $\cos c$ auch sehr klein, also c annähernd gleich $\pi/2$ wäre,

1) O. Lummer, l. c. p. 425. 1885.

so fallen auch im Nenner $k^2 \cos^2 \epsilon$ und $k^2 \sin^2 \chi \sin^2 \epsilon$ gegen $4 \cos^2 \epsilon \sin^2 \chi \sin^2 \chi$ weg und wir erhalten:

$$\sin^2 r = \frac{k^2 (n^2 - \sin^2 \epsilon)}{\sin^2 2 \epsilon \sin^2 \chi}.$$

Für den p ten dunklen Streifen auf beiden Seiten des Mittelstreifens ist

$$A' = \pm \frac{2p-1}{2} \lambda \quad \text{und} \quad k_p = \pm \frac{2p-1}{4d} \lambda.$$

Die Formel für $\sin r$ wird, wenn wir diesen Werth einsetzen

$$(III) \quad \sin r = \frac{(2p-1) \lambda \sqrt{n^2 - \sin^2 \epsilon}}{4d \sin 2 \epsilon \sin \chi}.$$

So lange also die Winkel r sehr klein sind, was unter unseren Voraussetzungen ja der Fall ist, müssen die Streifen äquidistant sein. Ferner ist hier ebenso wie in dem von Hrn. Lummer untersuchten Falle der Abstand zweier benachbarten Streifen proportional der Wellenlänge und umgekehrt proportional der Dicke der Platten. Endlich ist der Abstand der Streifen, wenn χ constant ist, proportional dem Ausdrucke $\sqrt{n^2 - \sin^2 \epsilon} / \sin 2 \epsilon$, der für $\epsilon = \text{ca. } 49^\circ$ ein Minimum ist, und wenn ϵ constant ist, umgekehrt proportional dem Sinus des halben Winkels zwischen den Einfallsebenen des Centralstrahles.

Die oben angegebene Versuchsanordnung, bei welcher die Platten wie in einem Nörrenberg'schen Polarisationsapparat zueinander stehen, gestattet die eine Platte so zu drehen, dass ϵ constant bleibt. Bei einer bestimmten, gleichen Neigung beider Platten gegen die Axe des Instrumentes gibt es zwei um 180° von einander verschiedene Stellungen der oberen Fassung, welche ausgezeichneten Stellungen der Platten entsprechen, nämlich diejenige, bei der die Platten parallel sind und diejenige, bei welcher der Centralstrahl zugleich der symmetrische ist. Gehen wir von der ersten dieser beiden Lagen aus, so ist der Winkel, um den man die obere Fassung dreht nichts anderes, als der Winkel 2χ zwischen den Einfallsebenen des Centralstrahles. In der Anfangsstellung sind die Streifen unendlich breit, nehmen dann, da $\sin \chi$ stetig wächst, an Breite ab, bis sie in der von Lummer angewandten Stellung entsprechend dem Maximalwerthe von $\sin \chi$ den kleinsten bei

dem Einfallswinkel c zu erlangenden Abstand zeigen. In der Mitte zwischen Anfangs- und Endstellung, also für $2\chi = \pi/2$, $\chi = \pi/4$, verhält sich die Breite der Streifen zu derjenigen in der Endstellung wie $1/\sin(\pi/4):1$, d. h. wie $\sqrt{2}$ zu 1.

Um zu sehen wie sich die Breite der Streifen für die weniger bequeme Versuchsanordnung ändert, bei welcher man die Platten so verschiebt, dass der Winkel 2φ zwischen ihnen derselbe bleibt, führen wir für χ den Neigungswinkel 2φ ein. Aus dem rechtwinkligen sphärischen Dreiecke $S L_1 C$ ergibt sich:

$$\sin \chi = \frac{\sin \varphi}{\sin c}$$

Setzt man diesen Werth in den Ausdruck für $\sin r$ ein, so erhält man:

$$\sin r = \frac{k \sqrt{n^2 - \sin^2 c}}{2 \sin \varphi \cos c}.$$

Geht man bei dem Versuche von dem symmetrischen Strahle aus, wo c gleich φ ist, so wird c immer grösser bis zum Werthe $\pi/2$. Der von c abhängige Theil des Ausdruckes für $\sin r$ lässt sich auch schreiben:

$$W = \sqrt{\frac{n^2 - \sin^2 c}{1 - \sin^2 c}}$$

Der Differentialquotient des Radicanden nach $\sin^2 c$ als Variabler ist:

$$\frac{dW^2}{d\sin^2 c} = \frac{n^2 - 1}{(1 - \sin^2 c)^2}$$

und da diese Grösse für $n > 1$ positiv ist, so nimmt der Werth für $\sin r$ mit wachsendem $\sin^2 c$, also auch mit wachsendem c zu. Auch in diesem Falle wächst also die Streifenbreite je mehr man sich bei der Beobachtung vom symmetrischen Strahle entfernt. Uebrigens stimmt der Sinn der Krümmung, der sich hiernach schon für die dem Mittelstreifen nächsten Curven ergibt, mit demjenigen überein, den die vom Mittelstreifen entfernteren Curven haben müssen, wenn diese in die von Hrn. Joubin untersuchten Ellipsen übergehen sollen.

Von den beschränkenden Voraussetzungen, die im Laufe der Rechnung gemacht sind, ist namentlich die wichtig, dass k sehr klein ist. Die Ableitung über Gestalt und Lage des

Mittelstreifens und über die symmetrische Anordnung der übrigen zu beiden Seiten desselben ist zwar von dieser Beschränkung unabhängig, das Gesetz über die Breite der Streifen unterliegt derselben aber. Gerade für die von Knox beobachteten Erscheinungen darf k nicht vernachlässigt werden und die Breite der Streifen leitet sich aus der Gleichung

$$\sin^2 \tau = \frac{k^2 \left(n^2 - \sin^2 \epsilon - \frac{k^2}{4} \right)}{k^2 \cos^2 \epsilon + (4 \cos^2 \epsilon - k^2) \sin^2 \chi \sin^2 \epsilon}.$$

ab.

Andere Ableitung der Formel für die Breite der Streifen, Lage und Breite der Streifen des Summensystems.

Die einfache Form unserer Endgleichung (III) p. 323 lässt vermuthen, dass dieselbe sich in einfacherer Weise ableiten lässt, und das ist in der That für mittlere Werthe des Einfallswinkels ϵ der Fall. Der Gangunterschied, den ein unter dem Winkel ϵ auf eine Platte von der Dicke d und dem Brechungsexponenten n auffallender Strahl erhält, nämlich der Gangunterschied zwischen dem an der Vorderfläche und dem an der Hinterfläche reflectirten Antheil desselben ist (vgl. p. 318)

$$\Delta = 2d\sqrt{n^2 - \sin^2 \epsilon}.$$

Daraus folgt

$$d\epsilon = - \frac{\sqrt{n^2 - \sin^2 \epsilon}}{d \cdot \sin 2\epsilon} d\Delta$$

und der Winkelabstand der Interferenzlinien, d. h. derjenige kleine Bogen $\Delta' \epsilon = b$, welcher einer Differenz $d\Delta = \lambda$ des Gangunterschiedes entspricht

$$b = \Delta' \epsilon = - \frac{\sqrt{n^2 - \sin^2 \epsilon}}{d \cdot \sin 2\epsilon} \lambda.$$

Bei kleinem Gesichtsfelde und mittleren Werthen des Einfallswinkels erscheinen die Interferenzlinien als äquidistante Streifen von dieser Breite.¹⁾ Wie wir schon erwähnten, leiten sich die Differenzsysteme aus den Interferenzsystemen der einzelnen Platten ab. Die hellen Streifen des Differenzsystemes gehen durch die Schnittpunkte je zweier hellen und durch die

1) Mascart l. c., Lummer, Wied. Ann. 23. p. 513—548. 1884.

Schnittpunkte je zweier dunkelen Streifen, denn sowohl die Differenz zweier ungeraden, wie diejenige zweier geraden Anzahlen halber Wellenlängen ergibt eine gerade Anzahl halber Wellenlängen. Dagegen gehen die dunkelen Streifen durch die Schnitte von hellen Streifen des einen Systems mit dunkelen des anderen, weil die Differenz einer geraden und einer ungeraden Zahl wieder eine ungerade Zahl ist. In unserem Falle, bei Beobachtungen in der Nähe des Centralstrahles geben die Platten, da der Einfallswinkel auf beide Platten derselbe ist, zwei Streifensysteme von gleichem Abstände. Seien (Fig. 3 Taf. V) die dunkelen Linien der einzelnen Platten durch die Linien I und II dargestellt, so werden die dunkelen Linien des Differenzsystemes, wie die Linien *D* liegen. Der Winkel zwischen den Richtungen der Streifen I und II ist gleich dem Winkel 2χ , den die Einfallsebenen des Lichtes auf die beiden Platten miteinander bilden. Denn die Streifenrichtung auf jeder Platte ist senkrecht zu der betreffenden Einfallsebene. Die beiden Ebenen, welche durch den Centralstrahl gehen und je eine der Richtungen der Systeme I und II enthalten, schliessen also denselben Winkel ein, wie die beiden Einfallsebenen und dieser Winkel bleibt auch bei Reflexionen gewahrt. Aus der Construction ergibt sich, dass die Linien *D* den Winkel zwischen den Linien I und II halbiren: wie man dann aus Fig. 1 Taf. V ableiten kann, laufen sie der Schnittgeraden der beiden Plattenebenen parallel. Jetzt lässt sich auch in elementarer Weise die Breite der Streifen berechnen. Sei *ABCD* (Fig. 4 Taf. V) ein Rhombus, wie er durch den Schnitt der Systeme I und II entsteht. Das von *B* auf *AD* gefällte Loth gibt die Breite *b* der Systeme I und II an. Fällt man auch von *B*, einem Punkte eines hellen Streifens des Differenzsystemes, auf den nächstfolgenden hellen Streifen desselben *AC* das Loth *BE*, so ist *BE* die Breite *b_d* der Differenzstreifen. Nun ist

$$b_d = AB \cos \chi$$

und

$$AB = \frac{b}{\sin(180 - 2\chi)} = \frac{b}{\sin 2\chi},$$

folglich:

$$b_d = \frac{b}{2 \sin \chi}.$$

Setzen wir hierin den vorher (p. 325) gefundenen Werth für b ein, so erhalten wir

$$b_d = \frac{\lambda \sqrt{n^2 - \sin^2 \epsilon}}{2d \sin 2\epsilon \sin \chi},$$

in Uebereinstimmung mit der früher auf anderem Wege abgeleiteten Formel.

Nach derselben elementaren Methode können wir nun noch allgemeinere Fälle behandeln, wenn wir nur dieselben Beschränkungen beibehalten, die wir eben gemacht haben, dass nämlich die Streifensysteme der einzelnen Platte unter den in Betracht kommenden Verhältnissen als äquidistante Linien aufzufassen sind. Wir können nämlich dann den Abstand und die Richtung der Streifen auch für den Fall ableiten, dass das Licht nicht mehr nahe einem Centralstrahl, also weder mit demselben Einfallswinkel noch mit derselben Einfallsebene auf die beiden Platten auffällt. Nennen wir die Breite der den einzelnen Platten zukommenden Streifen b_1 und b_2 , den Neigungswinkel zwischen den Streifen (gleich dem Winkel zwischen den Einfallsebenen) 2χ , so ist unsere Aufgabe die, in dem durch die Durchkreuzung der beiden Systeme entstehenden parallelogrammatischen Netze Richtung und Abstand der Diagonalstreifen zu finden. AB (Fig. 5 Taf. V) sei ein Streifen von II, BC von I. Die Breite der Streifensysteme I, II und D werden bez. durch die von B auf AD , CD und AC gefällten Lothe dargestellt.

Es ist

$$AB = \frac{b_1}{\sin(180 - 2\chi)} = \frac{b_1}{\sin 2\chi}$$

und

$$BC = \frac{b_2}{\sin(180 - 2\chi)} = \frac{b_2}{\sin 2\chi}.$$

Drückt man die Seite AC des Dreiecks ABC durch die beiden anderen und den eingeschlossenen Winkel aus, und setzt dann für AB und BC die eben gefundenen Werthe ein, so wird:

$$AC = \frac{\sqrt{b_1^2 + b_2^2 - 2b_1b_2\cos 2\chi}}{\sin 2\chi}.$$

Für den Inhalt J des Dreiecks ABC lassen sich zwei Aus-

drücke finden, welche sich beide leicht als Functionen von b_1 , b_2 , b_d und χ ergeben. Einerseits ist nämlich

$$J = \frac{A C \cdot b_d}{2} = b_d \frac{\sqrt{b_1^2 + b_2^2 - 2 b_1 b_2 \cos 2\chi}}{2 \sin 2\chi},$$

andererseits

$$J = \frac{1}{2} A B \cdot B C \sin 2\chi = \frac{b_1 b_2}{2 \sin 2\chi}.$$

Setzt man beide Ausdrücke gleich, so erhält man

$$b_d = \frac{b_1 b_2}{\sqrt{b_1^2 + b_2^2 - 2 b_1 b_2 \cos 2\chi}}.$$

Die Formel verwandelt sich für $b_1 = b_2 = b$ in die oben abgeleitete.

Obwohl die Streifen des Summensystemes, die Erscheinung, welche Hr. Lummer als erste Erscheinung bezeichnet, als Interferenzen von Strahlen mit sehr hohem Gangunterschiede, weniger Interesse darbieten als die Differenzstreifen, so mag doch kurz soviel über dieselben erwähnt werden, wie sich mit Leichtigkeit aus den bisherigen Ableitungen entnehmen lässt.

Die Summenstreifen laufen in Fig. 5 Taf. V in der Richtung der Diagonale BD und durch die Eckpunkte des Parallelogrammes. Ihren Abstand b_s erhält man, wenn man in der Formel für die Breite b_d der Differenzstreifen 2χ durch $180 - 2\chi$ ersetzt. Also ist:

$$b_s = \frac{b_1 b_2}{\sqrt{b_1^2 + b_2^2 + 2 b_1 b_2 \cos 2\chi}}$$

Für $\cos 2\chi = 1$ hat b_s ein Minimum, b_d ein Maximum, für $\cos 2\chi = -1$ umgekehrt b_d ein Minimum und b_s ein Maximum. Der Werth der Maxima ist $b_1 b_2 / (b_1 - b_2)$, der der Minima $b_1 b_2 / (b_1 + b_2)$.

Nennen wir die Winkel, welche die Summen- und Differenzstreifen mit den Streifen des Systemes II einschliessen bez. β_s und β_d , so ist, Fig. 5,

$$\sin \beta_d = \frac{b_d}{AB} = \frac{b_d}{b_1} \sin 2\chi, \text{ und } \sin \beta_s = \frac{b_s}{b_1} \sin 2\chi.$$

In dem früher betrachteten Falle, bei Beobachtung in der Richtung des Centralstrahles, wo also $b_1 = b_2$ ist, bilden

die Streifensysteme I und II ein rhombisches Netz und die Summenstreifen stehen in Folge dessen auf den Differenzstreifen senkrecht. Die Breite der Summenstreifen ist in diesem Falle ($b_1 = b_2 = b$)

$$= \frac{b}{2 \cos \chi}.$$

Das Verhältniss der Breite des Summensystems zur Breite des Differenzsystems ist also bei Beobachtungen in Richtung von Centralstrahlen gleich der Tangente des halben Neigungswinkels der Einfallsebenen. Die Curve c in Fig. 6 Taf. V soll ein Bild von der Abhängigkeit der Streifenbreite von der Grösse des Winkels zwischen den Einfallsebenen geben. Die Breite der Streifen ist auf den durch M gehenden Strahlen abgetragen, derart, dass je der betreffende Strahl mit dem Anfangsstrahle MA den Winkel 2χ der Einfallsebenen bildet. Zur Construction der Curve mache man $MA = b/2$ und errichte in A auf MA das Loth AB_1 , dann ist die Entfernung von M bis zu einem Punkte B_1 des Lothes

$$MB_1 = \frac{b}{2 \cos A MB_1}.$$

MB_1 ist also die Breite der Summenstreifen, wenn $\chi = AMB_1$ wäre. MB_1 ist daher auf einem Strahle MB abzutragen der mit MA den Winkel $AMB = 2AMB_1 = 2\chi$ einschliesst, dann ist der Endpunkt B ein Punkt der Curve c .

Wollen wir die analoge Curve für die Differenzstreifen finden, welche der Gleichung

$$b_d = \frac{b}{2 \sin \chi}$$

entspricht, so brauchen wir nur zu beachten, dass b_d für $2\chi' = 180 - 2\chi$ gleich b_s für 2χ ist; denn

$$b_{d, 2\chi'} = \frac{b}{2 \sin \chi'} = \frac{b}{2 \cos \chi} = b_{s, 2\chi}.$$

Das heisst die Curve für die b_s ist symmetrisch zu der Curve für die b_d bezüglich derjenigen Geraden, für welche 2χ gleich $\pi/2$ ist.

Beobachtungen von farbigen Streifen in der Richtung von Centralstrahlen sind sicher schon öfter gemacht worden in dem Falle dass der Plattenwinkel sehr klein war. Die anormalen

Erscheinungen, welche unter solchen Bedingungen der Interferenzialrefractor zeigt, sind sogar, von Hrn. Bobylew¹⁾ theoretisch verfolgt worden. Man kann sich auf Grund der obigen Ableitungen leicht eine Vorstellung von denselben machen.

§ 2. Ueber die Interferenzerscheinungen in zwei Platten von verschiedener Dicke.

Da der Gangunterschied, welchen ein Theil eines Lichtstrahles gegen einen anderen erhält, wenn der eine an der Oberfläche, der andere im Inneren der Platte reflectirt wird, abhängig ist sowohl von dem Einfallswinkel des Strahles als von der Dicke und dem Brechungsexponenten der Platte, so ist der Fall, dass alle drei gleich gemacht werden, wie bei den Brewster'schen Linien, nicht der einzig denkbare um Interferenzerscheinungen mit geringen Gangunterschieden der betreffenden Strahlen zu erhalten. Es bieten sich verschiedene Wege zur Darstellung solcher Interferenzerscheinungen; Beispiele dafür finden sich sogar schon in der Literatur. So hat Stefan²⁾ Nebenstreifen im Newton'schen Farbengläse erhalten, indem er dasselbe durch dünne Glimmerplättchen ansah. Es fand hier also ein Ausgleich statt zwischen Gangunterschieden, welche durch eine dünne Luftschicht und solchen, die durch eine dünne Glimmerschicht hervorgebracht waren. Da die Brechungsexponenten verschieden sind, so mussten auch die Dicken der Schichten oder die Einfallswinkel, oder beide gleichzeitig verschieden sein. Andere ähnliche Versuchsanordnungen geben, wovon ich mich überzeugt habe, ebenfalls deutliche Interferenzerscheinungen. Von diesen soll nur seiner Einfachheit wegen der Fall untersucht werden, dass der Brechungsexponent der Platten derselbe ist. Wir halten uns wieder zuerst an die Interferenzerscheinungen mit kleinem Gangunterschiede, also die Differenzstreifen, um vorzugsweise Erscheinungen zu behandeln, die in gewöhnlichem gemischten Lichte beobachtet werden können. Die Strahlen werden sich wieder in derselben Weise theilen und zur Interferenz gelangen, wie im Falle, dass die beiden Platten gleich sind, und

1) D. Bobylew, Carl's Repert. **11.** p. 213—222. 1875.

2) J. Stefan, Pogg. Ann. **123.** p. 650—653. 1864. u. **125.** p. 160—162. 1865.

die Bedingung für die Interferenzlinien dieser Art ist, wenn die Dicken der Platten mit d_1 und d_2 , die übrigen Grössen wie früher bezeichnet werden:

$$\Delta = 2d_1 \sqrt{n^2 - \sin^2 e_1} - 2d_2 \sqrt{n^2 - \sin^2 e_2}.$$

Die Curve für den Gangunterschied 0 muss sich also ergeben aus der Gleichung:

$$(A') \quad 0 = 2d_1 \sqrt{n^2 - \sin^2 e_1} - 2d_2 \sqrt{n^2 - \sin^2 e_2}.$$

Ist $d_2 < d_1$, so muss $\cos e_2 > \cos e_1$ also $e_2 < e_1$ sein, der Einfallswinkel von Strahlen, die den Gangunterschied 0 geben, muss daher auf der dickeren Platte grösser sein. Es liegen Untersuchungen dieser Gleichung vor, welche mit Rücksicht auf die geringen Unterschiede der Dicke der Platten im Jamin'schen Interferenzialrefractor angestellt wurden.¹⁾ Da die Rechnungen grösstentheils durchgeführt sind, ohne dass die Annahme gemacht wird, dass der Winkel zwischen den Platten klein ist, noch dass der Dickenunterschied der Platten klein ist, so würden wir uns mit einem kurzen Hinweis auf die erwähnten Arbeiten beschränken können. Mit Rücksicht auf Beobachtungen in der Richtung von Strahlen, die den Centralstrahlen des vorigen Paragraphen analog sind, ist es jedoch vortheilhaft, die Entwicklungen etwas anders, und zwar wie folgt, zu führen.

Seien (Fig. 7 Taf. V) OL_1 und OL_2 wie früher (Fig. 1) die Plattennormalen, OA ein in deren Ebene liegender Strahl, der zu einem Punkte der Null-Curve gehört, dessen Einfallswinkel e'_1 ($AO L_1$) und e'_2 ($AO L_2$) also der Bedingung genügen:

$$(A'') \quad 0 = 2d_1 \sqrt{n^2 - \sin^2 e'_1} - 2d_2 \sqrt{n^2 - \sin^2 e'_2}.$$

OB sei ein beliebiger anderer Strahl, dessen Winkel derselben Bedingung genügen, ϱ der Winkel zwischen OA und OB , und δ der Flächenwinkel BAL_1 . Aus den sphärischen Dreiecken L_1AB und L_2AB folgen die Beziehungen:

$$\cos e_1 = \cos e'_1 \cos \varrho + \sin e'_1 \sin \varrho \cos \delta$$

$$\cos e_2 = \cos e'_2 \cos \varrho - \sin e'_2 \sin \varrho \cos \delta.$$

Ketteler, Beobachtungen üb. Farbenzerstreuung d. Gase. Bonn 1865.
L. Zehnder, Wied. Ann. 34. p. 91–121. 1888.

Setzt man diese Werthe in die Gleichung (A') ein und quadriert, so erhält man:

$$(B'') \left\{ \begin{aligned} & (n^2 - 1)(d_1^2 - d_2^2) + \cos^2 \varrho (d_1^2 \cos^2 e'_1 - d_2^2 \cos^2 e'_2) \\ & + \sin^2 \varrho \cos^2 \delta (d_1^2 \sin^2 e'_1 - d_2^2 \sin^2 e'_2) \\ & + \cos \delta \sin \varrho \cos \varrho (d_1^2 \sin 2e'_1 + d_2^2 \sin 2e'_2) = 0. \end{aligned} \right.$$

Die Gleichung vereinfacht sich bedeutend dadurch, dass zwei in ihr vorkommende Klammerausdrücke aus (A'') abgeleitet werden können, nämlich:

$$d_1^2 \cos^2 e'_1 - d_2^2 \cos^2 e'_2 = -(n^2 - 1)(d_1^2 - d_2^2)$$

und daraus:

$$d_1^2 \sin^2 e'_1 - d_2^2 \sin^2 e'_2 = n^2 (d_1^2 - d_2^2).$$

So wird aus (B''):

$$\begin{aligned} & (d_1^2 - d_2^2) (n^2 \cos^2 \delta + n^2 - 1) \sin \varrho \\ & + \cos \delta \cos \varrho (d_1^2 \sin 2e'_1 + d_2^2 \sin 2e'_2) = 0 \end{aligned}$$

oder:

$$(C'') \quad \operatorname{tg} \varrho = - \frac{d_1^2 \sin 2e'_1 + d_2^2 \sin 2e'_2}{d_1^2 - d_2^2} \frac{\cos \delta}{n^2 \cos^2 \delta + n^2 - 1}.$$

Diese Gleichung stellt ohne weiteres die Interferenzcurve für den Gangunterschied 0 in sphärischen Polarcordinaten dar, wenn wir A als Pol, ϱ als Radiusvector und δ als Anomalie auffassen. Die Form der Gleichung lässt sich noch etwas vereinfachen, indem wir ϱ_1 , den Werth von ϱ für den zweiten in der Ebene OLL_1 liegenden Punkt der Curve einführen. Für Letzteren gilt $\delta = 0$; setzt man dies in obige Gleichung ein, so erhält man:

$$\operatorname{tg} \varrho_1 = - \frac{d_1^2 \sin 2e'_1 + d_2^2 \sin 2e'_2}{d_1^2 - d_2^2} \frac{1}{2n^2 - 1}.$$

Hieraus entnehmen wir den Werth von:

$$- \frac{d_1^2 \sin 2e'_1 + d_2^2 \sin 2e'_2}{d_1^2 - d_2^2} = (2n^2 - 1) \operatorname{tg} \varrho_1$$

den wir in (C'') einführen. Dann ist:

$$(IV) \quad \operatorname{tg} \varrho = (2n^2 - 1) \cdot \operatorname{tg} \varrho_1 \frac{\cos \delta}{n^2 \cos^2 \delta + n^2 - 1}.$$

Die Strahlen, welche durch den Punkt O gelegt sind, geben uns, nach den bisherigen Annahmen, die Richtungen,

in denen das Licht zwischen den Platten verläuft. Bei den Reflexionen an den Glasplatten wird die gegenseitige Neigung der Strahlen nicht geändert. Lassen wir nach einer Reflexion alle Strahlen wieder durch einen Punkt, das Auge, gehen, so erhalten wir nur einen zu dem Strahlenbündel mit dem Centrum O symmetrischen Bündel. Diesen letzteren können wir also der Betrachtung auch direct zu Grunde legen. Wir denken uns demnach das Auge in O und die optische Axe des Beobachtungsfernrohrs in der Richtung OA , so haben wir den Schnitt der Strahlen mit einer zu OA senkrechten Bildebene zu construiren, welche von O den Abstand c haben mag. Die rechtwinkligen Coordinaten x, y in dieser Ebene wählen wir so, dass der Anfangspunkt auf dem Strahl OA liegt und die x -Axe in die Ebene $L_1 O L_2$ fällt. Nennen wir die Entfernung eines Punktes vom Coordinatenanfangspunkt r , und r_1 den Werth von r für $\varrho = \varrho_1$ und $\delta = 0$, so ist:

$$\operatorname{tg} \varrho = \frac{r}{c}, \quad \operatorname{tg} \varrho_1 = \frac{r_1}{c},$$

und die Gleichung (IV) der Null-Curve wird zu

$$r = (2n^2 - 1) r_1 \frac{\cos \delta}{n^2 \cos^2 \delta + n^2 - 1}.$$

Führt man für r und $\cos \delta$ die Werthe:

$$r = \sqrt{x^2 + y^2}, \quad \cos \delta = \frac{x}{\sqrt{x^2 + y^2}}$$

ein, so ergibt sich die Gleichung:

$$(2n^2 - 1)x^2 + (n^2 - 1)y^2 - r_1(2n^2 - 1)x = 0.$$

Verschiebt man das Coordinatensystem parallel der x -Axe, indem man $x + (r_1/2)$ für x einsetzt, so erhält man:

$$\left(\frac{x}{\frac{r_1}{2}}\right)^2 + \frac{y^2}{\left(\frac{r_1}{2} \sqrt{\frac{2n^2 - 1}{n^2 - 1}}\right)^2} = 1.$$

Die Null-Curve stellt also eine Ellipse mit den Halbachsen $r_1/2$ und $r_1/2 \sqrt{(2n^2 - 1)/(n^2 - 1)}$ dar. Dieselbe kann nie in einen Kreis übergehen, denn das Verhältniss der Halbachsen nämlich $\sqrt{(2n^2 - 1)/(n^2 - 1)}$ ist für kein mögliches n gleich 1. Bei Glas von dem Brechungsexponenten $n = 1,5$ ist das Verhältniss der Halbachsen $= 1,7$.

Nach den Annahmen, welche der vorstehenden Rechnung zu Grunde liegen, schliessen die Plattennormalen den Strahl OA zwischen sich ein, sodass ihr Winkel gleich der Summe der Einfallswinkel desselben, $e'_1 + e'_2$ ist. Genau ebenso wie bei den Platten von gleicher Dicke können wir unter Benutzung derselben Einfallswinkel e'_1 und e'_2 unendlich viele andere Lagen zur Beobachtung der Null-Curve erhalten. Wir brauchen nur die beiden Platten wieder ähnlich anzuordnen, wie im Nörrenberg'schen Polarisationsapparat. Sind die Platten einmal so gegen die Axe des Instrumentes geneigt, dass ein in derselben verlaufender Strahl die Einfallswinkel e'_1 und e'_2 besitzt, so bleiben letztere gewahrt, wenn man die Fassung der einen Platte um die Axe des Instrumentes herumdreht. Ob man die obere oder die untere Platte bewegt, kommt bezüglich der entstehenden Fälle ganz auf dasselbe hinaus. In Fig. 7 Taf. V bleiben die Normale L_2 und der Strahl OA fest, während sich das andere Loth L_1 um OA auf einem Kreiskegel herum bewegt. Zwei Lagen sind, wie bei den Platten von gleicher Dicke, besonders ausgezeichnet, nämlich diejenigen, in welchen die Linien OA , L_1 und L_2 in eine Ebene fallen. Einmal wird dabei der Winkel zwischen den Normalen, $2q$, gleich $e'_1 + e'_2$ und dieser Fall ist der obigen Ableitung zu Grunde gelegt, das andere Mal wird $2q = e'_1 - e'_2$; letzteres entspricht der Parallelstellung bei den Platten von gleicher Dicke. Die Rechnungen für den zweiten Fall, also $2q = e'_1 - e'_2$ lassen sich sehr einfach auf diejenigen für den ersten, $2q = e'_1 + e'_2$ zurückführen, indem wir in den Formeln e'_2 das negative Zeichen geben. Die Gleichung für die Null-Curve bleibt dann:

$$\operatorname{tg} \varrho = (2n^2 - 1) \operatorname{tg} \varrho_1 \frac{\cos \delta}{n^2 \cos^2 \delta + n^2 - 1}$$

aber der Werth von $\operatorname{tg} \varrho_1$ ergibt sich jetzt durch den Ausdruck:

$$\operatorname{tg} \varrho_1 = - \frac{d_1^2 \sin^2 e'_1 - d_2^2 \sin^2 e'_2}{d_1^2 - d_2^2} \cdot \frac{1}{2n^2 - 1}.$$

Die weitere Entwicklung ist der früheren ebenfalls identisch. Wir erhalten also auch in diesem Falle als Null-Curve eine Ellipse mit demselben Verhältniss der Halbachsen ($\sqrt{(2n^2 - 1)/(n^2 - 1)}$); der einzige Unterschied ist der, dass der Werth von $\operatorname{tg} \varrho_1$, aus

dem sich r_1 ergibt, ein anderer ist wie früher. In beiden Fällen bedeutet φ_1 den Winkelabstand zweier in der Ebene der Plattennormalen gelegenen Strahlen, deren Einfallswinkel der Bedingung genügen:

$$d_1^2 (n^2 - \sin^2 e_1) = d_2^2 (n^2 - \sin^2 e_2)$$

Für jedes Verhältniss d_1/d_2 können wir die sämtlichen zusammengehörigen Werthe von e_1 und e_2 berechnen. Allgemein lässt sich Folgendes darüber sagen. Wir nehmen an, die Platte I sei die dickere, also:

$$d_1 > d_2,$$

dann ist $\sin^2 e_1 > \sin^2 e_2$, folglich $e_1 > e_2$. Die Werthe der Einfallswinkel nehmen gleichzeitig ab und zu. Der grösste Werth den e_2 erreicht, ist derjenige für $e_1 = (\pi/2)$:

$$\sin^2 e_2^{\text{90}} = \frac{d_1^2 - (d_1^2 - d_2^2) n^2}{d_2^2}.$$

Der kleinste Werth von e_2 ist 0, dazu gehört der kleinste Werth von e_1 :

$$\sin^2 e_1^0 = \frac{(d_1^2 - d_2^2) n^2}{d_1^2}.$$

Denken wir uns nun aus der Reihe zusammengehöriger Werthe von e_1 und e_2 sämtliche $e_1 - e_2$ und $e_1 + e_2$ gebildet, so geben sie uns mögliche Winkel zwischen den Plattennormalen. Der Gang der $e_1 + e_2$ ist der einfachere, denn da e_1 mit e_2 gleichzeitig wächst und abnimmt, so ist dasselbe auch für $e_1 + e_2$ der Fall. Der grösste Werth ist demnach der für $e_1 = (\pi/2)$, der kleinste der für $e_2 = 0$. An letzterer Stelle schliessen sich den Werthen von $e_1 + e_2$ diejenigen von $e_1 - e_2$ an, denn für $e_2 = 0$ werden sie gleich. Der weitere Verlauf von $e_1 - e_2$ als Function von e_1 oder e_2 lässt sich zum Theil durch den Differentialquotienten ermitteln:

$$\frac{d(e_1 - e_2)}{de_1} = 1 - \frac{de_2}{de_1}.$$

Aus der Gleichung:

$$d_1^2 (n^2 - \sin^2 e_1) = d_2^2 (n^2 - \sin^2 e_2)$$

ergibt sich:

$$\frac{de_2}{de_1} = \frac{d_1^2 \sin 2 e_1}{d_2^2 \sin 2 e_2},$$

also wird:

$$\frac{d(e_1 - e_2)}{de_1} = 1 - \frac{d_1^2 \sin 2e_1}{d_2^2 \sin 2e_2}.$$

Für $e_2 = 0$ wird dieser Ausdruck negativ, $e_1 - e_2$ nimmt dort daher mit wachsendem e_1 also auch mit wachsendem e_2 ab. Für $e_1 = \pi/2$ ist der Differentialquotient dagegen positiv, es findet also beim weiteren Wachsen von e_1 und e_2 wieder eine Zunahme von e_1 und e_2 statt. Dazwischen liegt ein Werthepaar, für das $e_1 - e_2$ ein Minimum wird. Es muss dann

$$\frac{d(e_1 - e_2)}{de_1} = 0$$

sein, also

$$d_1^2 \sin 2e_1 = d_2^2 \sin 2e_2.$$

Das heisst nun, dass bei gegebener Dicke der Platten der kleinste Werth ihres Winkels, bei dem eine Interferenzerscheinung mit dem Gangunterschiede 0 möglich ist gleich der Differenz zweier Werthe von e_1 und e_2 ist, welche einerseits der vorstehenden, andererseits aber auch der Gleichung

$$d_1^2 (n^2 - \sin^2 e_1) = d_2^2 (n^2 - \sin^2 e_2)$$

genügen. Um diese Werthe von e_1 und e_2 zu erhalten, die wir e_1 und e_2 nennen wollen, quadriren wir die erste Gleichung, drücken die Sinus der Winkel $2e_1$ und $2e_2$ durch die Sinus der einfachen Winkel aus und setzen für $\sin e_2$ den aus der zweiten Gleichung folgenden Werth ein. Nach gehöriger Reduction entsteht dann die Gleichung:

$$d_2^2 n^2 + (d_1^2 - d_2^2) n^4 + d_1^2 (1 - 2n^2) \sin^2 e_1 = 0$$

also:

$$\sin^2 e_1 = \frac{d_2^2 + (d_1^2 - d_2^2) n^2}{d_1^2} \frac{n^2}{2n^2 - 1}.$$

Daraus folgt der Werth für $\sin^2 e_2$ wenn wir d_1 und d_2 vertauschen:

$$\sin^2 e_2 = \frac{d_1^2 + (d_2^2 - d_1^2) n^2}{d_2^2} \frac{n^2}{2n^2 - 1}.$$

Eine andere Form dieser Werthe zeigt, dass dieselben nicht von den absoluten Werthen von d_1 und d_2 sondern nur von ihrem Verhältniss abhängig sind, nämlich:

$$\sin^2 e_1 = \left(n^2 - (n^2 - 1) \frac{d_2^2}{d_1^2} \right) \frac{n^2}{2n^2 - 1}$$

$$\sin^2 e_2 = \left(n^2 - (n^2 - 1) \frac{d_1^2}{d_2^2} \right) \frac{n^2}{2n^2 - 1}.$$

Damit sowohl $\sin e_1$ wie $\sin e_2$ reel wird, muss sein:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2} < \frac{d_1^2}{d_2^2} < \frac{n^2}{n^2 - 1}.$$

Da wir angenommen haben, dass I die dickere Platte sei, so ist selbstverständlich $d_1^2/d_2^2 > (n^2 - 1)/n^2$, wir brauchen dem Verhältniss d_1^2/d_2^2 nur die Werthe 1 bis $n^2/(n^2 - 1)$ zu geben. Dabei wächst e_1 von $\arcsin n^2/(2n^2 - 1)$ bis $\pi/2$, zugleich nimmt e_2 von $\arcsin n^2/(2n^2 - 1)$ bis 0 ab. Der Minimalwinkel der Plattenormalen ist daher am kleinsten ($= 0$) für $d_1^2/d_2^2 = 1$ am grössten ($= \pi/2$) für den Grenzwert:

$$\frac{d_1^2}{d_2^2} = \frac{n^2}{n^2 - 1}.$$

Der grösste Werth des Winkels zwischen den Platten, welcher Interferenzen mit dem Gangunterschiede 0 gestattet, lässt sich noch leichter angeben. Die Winkel $2\varphi = e_1 + e_2$ sind jedenfalls in maximo grösser als die Winkel $2\varphi = e_1 - e_2$, und der grösste der Winkel $e_1 + e_2$ ist derjenige für $e_1 = \pi/2$.

Die Minimalwinkel zwischen den Platten bei gegebener Dicke hängen sehr eng mit besonderen Verhältnissen der Null-Curve zusammen. Ist nämlich die obige Bedingung erfüllt

$$d_1^2 \sin 2e_1 = d_2^2 \sin 2e_2$$

so wird:

$$\operatorname{tg} \varrho_1 = \frac{d_1^2 \sin 2e_1 - d_2^2 \sin 2e_2}{d_1^2 - d_2^2} \cdot \frac{1}{2n^2 - 1} = 0$$

d. h. die Null-Curve zieht sich in einen Punkt zusammen. ϱ_1 ist der Winkel zwischen zwei Strahlen in der Ebene der Plattenormalen, deren Einfallswinkel der Bedingung für die Null-Curve genügen. Aus jedem Werthepaar e_1, e_2 ergibt sich der Winkel zwischen den Platten nach dem obigen gleich der Summe oder der Differenz von e_1 und e_2 . Kennen wir die Werthe e_1 und e_2 für die beiden Strahlen, so lässt sich ohne weiteres ϱ_1 , der Winkel zwischen ihnen construiren. Wir können daher die Discussion von ϱ_1 so führen, dass wir untersuchen, welche Werthepaare e_1 und e_2 zusammengehören, d. h. denselben Plattenwinkel ergeben. Zu dem, was oben schon über die zusammengehörigen Werthepaare gesagt wurde, muss zu dem Zwecke noch Folgendes hinzugefügt werden. Für den Werth $e_2 = 0$ schliesst sich der kleinste Werth von $e_1 + e_2$ an

einen oberen Grenzwert von $e_1 - e_2$ an. Die $e_1 + e_2$ nehmen bei wachsendem e_2 zu, die $e_1 - e_2$ erst ab, dann zu. Soll einer der Differenzwerthe innerhalb der Reihe einem der Summenwerthe gleich kommen, so ist das nur möglich, wenn der grösste Differenzwerth den kleinsten Summenwerth übersteigt. An dem einen Ende der Reihe der Differenzwerthe für $e_2 = 0$ reicht der grösste Differenzwerth gerade an die Summenwerthe heran, an dem anderen Ende der Reihe (für $e_1 = \pi/2$) ist aber der grösste Differenzwerth, wie wir beweisen können, noch kleiner als der kleinste Summenwerth. Bezeichnen wir, wie oben, den Werth von e_2 für $e_1 = 90^\circ$ mit e_2^{90} und den Werth von e_1 für $e_2 = 0$ mit e_1^0 , so sind die Werthe von $e_1 - e_2$ für $e_1 = 90^\circ$ bzw. $e_2 = 0$, gleich

$$(e_1 - e_2)_{e_1 = 90} = 90 - e_2^{90}$$

und

$$(e_1 - e_2)_{e_2 = 0} = e_1^0.$$

Nun fand sich früher

$$\sin^2 e_2^{90} = \frac{d_1^2 - (d_1^2 - d_2^2) n^2}{d_2^2}$$

$$\sin^2 e_1^0 = \frac{d_1^2 - d_2^2}{d_1^2} n^2.$$

Daraus folgt

$$\cos (e_1 - e_2)_{e_1 = 90} = \cos (90 - e_2^{90}) = \sin e_2^{90} = \sqrt{\frac{d_1^2 - (d_1^2 - d_2^2) n^2}{d_2^2}}$$

$$\cos (e_1 - e_2)_{e_2 = 0} = \cos e_1^0 = \sqrt{1 - \sin^2 e_1^0} = \sqrt{\frac{d_1^2 - (d_1^2 - d_2^2) n^2}{d_1^2}}$$

Da nach unserer Annahme $d_1 > d_2$ ist, so wird

$$\cos (e_1 - e_2)_{e_1 = 90} > \cos (e_1 - e_2)_{e_2 = 0}$$

also

$$(e_1 - e_2)_{e_1 = 90} < (e_1 - e_2)_{e_2 = 0}.$$

Keiner von den Summenwerthen ausser denjenigen für $e_2 = 0$ ist also gleich einem der Differenzwerthe. Unter Letzteren existiren aber, wie schon aus dem Vorhandensein eines Minimums folgt, solche die unter sich gleich sind. Ein jeder Differenzwerth der zwischen $(e_1 - e_2)_{e_1 = 90}$ und $e_1 - e_2$ liegt, besitzt nämlich einen anderen, ihm gleichen, der sich aus einem anderen Werthepaar e_1, e_2 ergibt. Dagegen kommen die Differenz-

werthe, die grösser als $(e_1 - e_2)_{e_1=90}$ und kleiner als $(e_1 - e_2)_{e_1=0}$ sind, nur für je ein einziges Werthepaar der ganzen Reihe vor. Nach der obigen Ableitung hatte sich für den Winkel φ_1 zwischen denjenigen beiden Strahlen in der Ebene der Plattenormalen, die der Bedingung

$$d_1^2(n^2 - \sin^2 e_1) = d_2^2(n^2 - \sin^2 e_2)$$

genügen ein Werth gefunden, der unter den von uns angenommenen Bedingungen reell bleibt. Wir erkennen daraus, dass zu jedem Werthepaar e_1, e_2 , welches einen Plattenwinkel bestimmt, ein anderes existiren muss, welches den gleichen Plattenwinkel ergibt. Wir finden in der That, dass wir die zusammengehörigen Werthe von e_1 und e_2 noch in einer Weise benutzen können, die im Vorhergehenden nicht berücksichtigt wurde. Nach unseren Annahmen waren e_1 und e_2 immer kleiner als $\pi/2$. Wird e_1 grösser als $\pi/2$, so fällt der Strahl auf die andere Seite der Platte I auf. Da $\sin(180 - e_1)$ gleich $\sin e_1$ ist, so haben wir, wenn wir die nun zusammengehörigen Werthe von e_1 und e_2 haben wollen, neben die Reihe der e_2 statt der früheren e_1 deren Nebenwinkel zu setzen. Dadurch ergeben sich neue Differenzwerthe, die sich bei $e_1 = 90^\circ$ mit dem Werthe $(e_1 - e_2)_{e_1=90} = 90 - e_2^{90}$ an die früheren Werthe von $e_1 - e_2$ anschliessen. Da von dieser Stelle e_2 abnimmt während das neue e_1 wächst, so wird die Differenz $e_1 - e_2$ wachsen und zunächst alle die Werthe annehmen, welche in der bisherigen Differenzreihe nur einmal vorkamen, dann aber auch anfangen die Werthe der Reihe $e_1 + e_2$ von $(e_1 + e_2)_{e_1=0}$ zu durchlaufen. Ob die neue Differenz $(e_1 - e_2)'$ das Ende dieser Reihe nicht erreicht oder darüber hinausgeht, hängt davon ab, ob $(e_1 - e_2)'_{e_1=0}$ grösser oder kleiner ist als $(e_1 + e_2)_{e_1=90}$. Ersteres ist gleich $180 - e_1^0$, letzteres gleich $180 - (e_1 - e_2)_{e_1=90}$. Nun ist

$$\cos e_1^0 = \sqrt{\frac{d_1^2 - (d_1^2 - d_2^2)n^2}{d_1^2}}, \quad \cos(e_1 - e_2)_{e_1=90} = \sqrt{\frac{d_1^2 - (d_1^2 - d_2^2)n^2}{d_2^2}}.$$

Für $d_1 > d_2$ wird demnach

$$\cos e_1^0 < \cos(e_1 - e_2)_{e_1=90}$$

$$e_1^0 > (e_1 - e_2)_{e_1=90}.$$

also:

$$(e_1 - e_2)'_{e_1=0} = 180 - e_1^0 < 180 - (e_1 - e_2)_{e_1=90} = (e_1 + e_2)_{e_1=90}.$$

Es folgt daraus, dass von den verschiedenen Werthen, welche die algebraische Summe zusammengehöriger Werthe von e_1 und e_2 annimmt, das Intervall von $(e_1 + e_2) = (e_1 - e_2)'_{e_2=0}$ bis $(e_1 + e_2)_{e_1=90}$ bisher nur einmal vertreten ist. Es gibt aber noch eine Möglichkeit, die wir nicht in Betracht gezogen haben, nämlich durch die Summen von $e_1 + e_2$ wenn $e_1 > 90^\circ$ ist. Wenn wir unsere früheren Werthepaare zu Grunde legen, so heissen die neuen Werthe $(180 - e_1) + e_2$. Da $(180 - e_1) + e_2 = 180 - (e_1 - e_2)$ ist, so besteht die neue Reihe aus den Nebenwinkeln der früheren Differenzreihe. Letztere enthielt jeden Werth zweimal ausser denjenigen, die kleiner als $(e_1 - e_2)_{e_2=0}$, aber grösser als $(e_1 - e_2)_{e_1=90}$ waren. Also besitzt auch die neue Reihe alle Werthe zweimal, ausser denjenigen von $180 - (e_1 - e_2)_{e_1=90}$ bis $180 - (e_1 - e_2)_{e_2=0}$. Dieses letztere Intervall ist aber gerade dasjenige, welches in der vorhergehenden Serie fehlt, denn der grösste Werth $180 - (e_1 - e_2)_{e_1=90}$ ist, wie wir oben sahen, gleich $(e_1 + e_2)_{e_1=90}$, der kleinste $180 - (e_1 - e_2)_{e_2=0}$ ist gleich $180 - e_1$. Damit ist die ganze Reihe von möglichen Combinationen zusammengehöriger Werthepaare e_1, e_2 in sich selbst geschlossen.

Wir können daraus für die Null-Curve einige wichtige Folgerungen ziehen. Sind zugleich e_1 und e_2 kleiner als $\pi/2$, d. h. benutzen wir die direkt aus den ursprünglichen Formeln sich ergebenden Werthepaare, so stellt Fig. 8a, Taf. V die Lage der Platten und den Gang der Strahlen vor. In diesem Falle führen, wie wir gesehen haben unter Umständen zwei Werthepaare derselben Art auf denselben Plattenwinkel, so dass die beiden Strahlen, welche den Winkel ρ_1 einschliessen auf dieselben Seiten der Platten einfallen. Wenn das Gesichtsfeld hinreichend gross wäre, so würde man in diesem Falle die Null-Curve als geschlossene Curve sehen können. Verkleinert man den Winkel zwischen den Platten soweit als man überhaupt noch Interferenzen vom Gangunterschied 0 erhält, so schrumpft die Null-Curve immer mehr, und schliesslich bis auf einen Punkt zusammen. Vergrössert man dagegen den Winkel zwischen den Platten, so ist die Grenze, bis zu welcher man die Curve noch vollständig sehen könnte, dadurch gegeben, dass der eine der, den Winkel ρ_1 bildenden, Schenkel s_1 und s_2 , der Strahl ist, welcher auf die Platte I streifend einfällt (Fig. 8b, Taf. V). Wächst der Winkel der Platten weiter, so

fallen die Strahlen s_1 und s_2 auf verschiedene Seiten der Platte I auf (Fig. 8c, Taf. V). Der eine Theil der elliptischen Null-Curve würde also auf der einen Seite der Platte I, der übrige auf der anderen sichtbar werden. Wir können aber auch jeden der Theile durch die Interferenzerscheinung ergänzt denken, welche durch das von Platte II reflectirte aber von I durchgelassene Licht entsteht. Die nächste Aenderung bei wachsendem Winkel zwischen den Platten tritt ein, wenn $e_2 = 0$ wird. Der Strahl fällt dann bei weiterer Drehung zwar noch auf dieselbe Seite der beiden Platten, aber auf die zweite Platte nicht mehr von derselben Seite der Normalen auf (Fig. 8d, Taf. V). In dieser Abtheilung kommt nun der besonders bemerkenswerthe Fall vor, dass die Platten aufeinander senkrecht stehen (Fig. 8e). Die beiden Strahlen s_1 und s_2 fallen symmetrisch auf die beiden Seiten der Platte I auf, und Letztere muss die Interferenzerscheinung genau in der Mitte theilen. Zugleich aber, und das ist noch wichtiger, bildet dieser Fall die Grenze zwischen einer ersten Reihe von Lagen, die wir eben betrachtet haben, und einer zweiten die bezüglich der Platte I zu der ersten symmetrisch liegt. Die beiden Seiten der Platte I vertauschen dabei einfach ihre Rolle, und da wir die Reflexion von beiden Seiten der Platte schon vorher berücksichtigt haben, finden wir bei weiterer Neigung der Platten keine neuen Erscheinungen.

Der Strahlenkegel zweiter Ordnung, welcher zur Null-Curve gehört, ist für jeden Winkel zwischen den Platten vollständig bekannt. Die elliptische Form der Curve haben wir abgeleitet für den Fall, dass die Beobachtung in der Richtung eines in der Ebene der Plattennormalen liegenden Strahles geschieht; und zwar ergab sich die Curve als Schnitt der zu diesem Strahl normalen Bildebene mit dem Kegel. Aendert man die Stellung von Fernrohr und Platten derart, dass der Strahl, in dessen Nähe man beobachtet, in die allgemeinste Lage kommt, bei der die Beobachtung der Null-Curve möglich ist, so muss man, um die Form der letzteren zu erhalten, einfach den Strahlenkegel durch eine neue Bildebene senkrecht zu der neuen Richtung des Strahles schneiden. Geschieht die Verstellung der Platten vermittelt einer dem Nörremberg'schen Apparate nachgebildeten Vorrichtung, so hat man zu beachten,

dass der Strahlenkegel, der in Betracht kommt, sich mit dem Winkel zwischen den Platten ändert. Letzterer ergibt sich allerdings leicht aus den beiden Einfallswinkeln e_1 und e_2 , die wir bei der Drehung der beiden Platten constant halten und dem Winkel 2χ zwischen den Einfallsebenen; denn

$$\cos 2\varphi = \cos e_1 \cos e_2 + \sin e_1 \sin e_2 \cos 2\chi.$$

In dem grossen Bereiche von Werthen, für welche die Interferenzlinien der einzelnen Platten als äquidistante Geraden aufgefasst werden können, muss auch das Differenzsystem der beiden Platten diese Form haben und die Breite der Streifen ergibt sich unter dieser Voraussetzung aus den Abständen der Interferenzlinie für die einzelne Platte bei dem betreffenden Einfallswinkel und aus dem Winkel zwischen den Einfallsebenen durch dieselben Formeln, welche wir abgeleitet haben für den Fall, dass die Platten gleich dick sind. Hier wie dort gelten die Formeln nicht nur für Strahlen in der Nähe der Null-Curve, sondern auch für solche mit hohen Gangunterschieden, sie sind sogar, wie beiläufig bemerkt sein soll, noch anwendbar bei Platten, die nicht nur in Bezug auf die Dicke, sondern auch den Brechungsexponenten verschieden sind.

Die analogen Formeln für die Summenstreifen gelten ebenfalls unter denselben Bedingungen ganz allgemein. Die Form der vollständigen Curven wollen wir hier nicht discutiren. Es sei nur bemerkt, dass sie in einem Specialfalle sehr einfach ist, nämlich wenn die beiden Platten parallel gestellt werden. Es ist dann $e_1 = e_2$ und in Folge dessen die Gleichung für die Curven:

$$2(d_1 + d_2) \sqrt{n^2 - \sin^2 e_1} = \Delta$$

Wie man durch einen Vergleich dieser Formel mit der für die Interferenzen einer einzigen Platte erkennt, muss die Erscheinung, welche die Platten in dieser Lage geben, identisch sein mit derjenigen einer einzigen Platte mit demselben Brechungsexponenten, deren Dicke gleich der Summe der Dicken beider Platten ist. Ein ganz ähnliches Gesetz gilt in demselben Falle für die Curven des Differenzsystems. Die Gleichung lautet:

$$2(d_1 - d_2) \sqrt{n^2 - \sin^2 e_1} = \Delta$$

und die Curven sind daher genau dieselben Kreise, welche eine Platte von der Differenz der Dicken beider Platten, aber von demselben Brechungsexponenten ergeben würde.

§ 3. Beobachtungen über einige der in den vorigen Paragraphen beschriebenen Fälle.

Um Erscheinungen von der Art der in den vorigen Paragraphen behandelten mit Leichtigkeit beobachten zu können, ist es vortheilhaft, sich so einzurichten, dass kein Fernrohr nothwendig ist. Bei dicken Platten liegen aber die Streifen zu dicht, um mit blossen Auge gesehen zu werden. Daher empfiehlt sich namentlich für Orientirungsversuche der Gebrauch recht dünner Platten. Hr. Gripon¹⁾ hat dazu Plättchen von Collodium angewandt. Ich bediente mich dünner Glasplatten, wie sie beim Mikroskopiren zum Bedecken der Objecte benutzt werden. Die Dicke derselben lag meist zwischen 0,14 und 0,19 mm. Ein Theil der Erscheinungen ist jedenfalls häufig Naturforschern bei der erwähnten Verwendung der Platten aufgefallen, ohne dass sie sich auf ihre Untersuchung eingelassen haben. Hält man zwei aus demselben Stück geschnittene Plättchen nahezu parallel und lässt diffuses Himmelslicht nach dem Passiren der ersten Platte von der zweiten reflectiren, so sieht man eine Reihe von farbigen Streifen, die zuweilen fast gerade sind, zuweilen in mannigfaltig gekrümmten Formen über die Glasplatte hinlaufen. Bei den weniger gekrümmten Streifen kann man im allgemeinen erkennen, dass sie parallel sind, während bei den stärker gekrümmten das Bild häufig dem Isobarensystem auf einer Wetterkarte gleicht. Bei manchen Bewegungen einer Platte bewegen sich auch die Streifen schnell unter Formänderung über die Platte, bei anderen bleiben sie mehr am Platze und ändern im Wesentlichen nur ihre Abstände. Bei künstlichem Lichte sind die Streifen ebenfalls recht gut zu sehen, es genügt das Licht einer gewöhnlichen Petroleumlampe. Die unregelmässigen Interferenzstreifen, welche die einzelnen Platten in homogenem Lichte erkennen lassen, beweisen, dass die Gläser durchaus nicht planparallel sind. Die beobachteten

1) E. Gripon, Compt. rend. 82. p. 1048. 1876; Mondes (2) 40. p. 84. 1876.

farbigen Streifen stützen sich auf diese Interferenzlinien jedoch in derselben Weise, wie die Brewster'schen Linien auf die Haidinger-Mascart'schen Interferenzen in einer planparallelen Platte. Es liegt nahe, wenn man zwei Gläser hat, welche in nahezu paralleler Stellung die Streifen zeigen, auch die von Hrn. Lummer angegebene Versuchsanordnung zu probiren, also bei bedeutenderem Winkel zwischen den Platten in der Richtung des symmetrischen Strahles zu beobachten. In der That findet man mit dem einfachen Hilfsmittel der Deckglasplättchen auch in dieser Lage Interferenzerscheinungen. Die Streifen liegen, wie die Theorie es erwarten lässt, enger wie im vorigen Falle, und lassen sich sowohl in durchfallendem, wie im reflectirten Lichte erkennen. Bei den theoretischen Ableitungen, für den Fall, dass die Platten ähnlich wie im Haidinger'schen Polarisationsapparat angeordnet sind, wurde keine Rücksicht darauf genommen, ob möglicher Weise die Polarisation des Lichtes die Erscheinung schwächen oder ganz aufheben könne. Für einige Stellungen der Platten liegt diese Annahme sehr nahe, obwohl man andererseits nicht übersehen muss, dass das Licht, welches bei der Differenzerscheinung interferirt nicht solches ist, das an den beiden Vorderseiten der Platten nacheinander reflectirt wird. Die theoretische Behandlung der Frage hat kein grosses Interesse, weil man sich wieder mit Hülfe der Deckgläschen leicht davon überzeugen kann, dass die Erscheinungen bei der Beobachtung in Richtung der von uns Centralstrahlen genannten Strahlen deutlich sichtbar sind. Bei grösseren Winkeln zwischen den Platten ist schon eine bessere Justirung erforderlich, um die Linien zu sehen, als bei kleinen, und noch viel mehr ist das der Fall, wenn man vom symmetrischen zum Centralstrahl übergehen will. Das Halten der Platten ganz aus freier Hand ist dann ziemlich schwierig, namentlich wenn man bei Drehungen, ähnlich denjenigen beim Nörrenberg'schen Apparat, die Erscheinung dauernd verfolgen will. Es empfiehlt sich daher, die Platten an zwei Glas-, Holz- oder Pappscheiben zu befestigen, welche aufeinander schleifen, und zwar derart, dass die Platten gegen die Scheiben gleich geneigt sind. So kann man die Beobachtung in der Richtung der Centralstrahlen leicht durchführen. Die Unregelmässigkeiten der Oberfläche

kommen bei kleinen Winkeln der Platten mehr zur Geltung als bei grossen, und so lässt sich in letzterem Falle eine Uebereinstimmung der Lage der Streifen mit der theoretischen, soweit es bei derartigen rohen Versuchen möglich ist, feststellen. Eine genauere Prüfung der Ergebnisse der Rechnung mit Hülfe geschliffener Planplatten ist im hiesigen Institute durchgeführt worden, die Resultate sollen demnächst veröffentlicht werden.

Auch die Interferenzerscheinungen in zwei ungleich dicken Platten lassen sich mit den Deckgläsern leicht verwirklichen. Die Unregelmässigkeiten der Platten stehen natürlich hier ebenso wie im vorigen Falle einer genauen Prüfung der theoretischen Resultate im Wege. Es kann aber vorkommen, dass gerade die Mängel der Platten bei Untersuchungen dieser Art von Nutzen werden, und zwar dadurch, dass das Identifiziren und Festhalten von Interferenzerscheinungen, wenn davon verschiedene gleichzeitig vorhanden sind, durch die Unregelmässigkeiten erleichtert werden. Ein Beispiel dafür sind die Interferenzerscheinungen in nahezu parallel gehaltenen Platten.

§ 4. Interferenzerscheinungen in nahezu parallel gehaltenen Platten.

Wir kommen mit diesem Gegenstande auf die ursprüngliche Brewster'sche Versuchsanordnung zurück, nämlich diejenige, bei der die Platten einen sehr kleinen Winkel einschliessen. Mascart hat diesen Fall ebenfalls eingehend untersucht und zwar unter der Voraussetzung durchfallenden Lichtes. Aus seiner einfachen Darstellung ergibt sich aber, dass man aus den Verhältnissen bei durchgehendem Lichte auf diejenigen schliessen kann, wenn das Licht von der einen Platte oder von beiden reflectirt wird. Daher ist kein Unterschied von Belang zwischen der Anordnung, welche Mascart voraussetzt und derjenigen, welche wir wählen. Wir nehmen an, wie oben, dass das Licht durch die erste Platte fällt und von der zweiten reflectirt wird (Fig. 9 Taf. V). Das Auge befinde sich in *A*. Ganz einfach liegen die Verhältnisse, wenn die erste Platte soweit nach links, also vom Beobachter weg, liegt, dass kein ins Auge gelangender Strahl zweimal dieselbe Platte trifft. Das ist der Fall, wenn man zwischen den Kanten

K_1 und K_2 durchblicken kann. Es gibt dann nur einen Weg, auf dem Licht beide Platten nach einander passirt, und dieses Licht fällt durch die obere Platte und wird von der unteren reflectirt. Sind die Gläser annähernd von gleicher Dicke, so findet man Interferenzstreifen von der Art der oben beschriebenen. Wird die Platte gerade in der entgegengesetzten Richtung, also nach dem Beobachter hin soweit verschoben, dass wieder keine Strahlen durch Reflexion zweimal auf dieselbe Platte kommen, was man dadurch erkennen kann, dass man kein Bild der oberen Platte in der unteren sieht, so sind aufs neue Interferenzlinien vorhanden, welche diesmal in dem, zuerst von der unteren Platte reflectirten, dann durch die obere fallenden, Lichte entstehen. In beiden Fällen sind die Interferenzen unzweifelhaft durch die gleiche Dicke der Platten veranlasst und in beiden Fällen kommt bei den Deckgläsern nur eine Reihe von Interferenzlinien zum Vorschein. Also die Interferenzen, welche dadurch entstehen, dass das Licht mehreremal, statt wie bei der Brewster'schen Erscheinung je einmal, in den Platten selbst hin und her läuft und auf die Hr. Quincke aufmerksam gemacht hat, kommen hier nicht in Betracht. Neue Interferenzlinien treten aber auf, sobald man die obere Platte ihr selbst parallel aus der ersten Lage in die zweite führt. Dabei ist es sehr leicht, die vorher beobachteten Linien von den neuen zu unterscheiden, indem man bei einer Bewegung der Platte aus der neuen Lage in je eine der beiden früheren, aufpasst, welche Liniensysteme verschwinden und welche erhalten bleiben. Von den Linien, welche in keiner der früheren Lagen sichtbar waren, interessirt uns namentlich ein System, welches mit den beiden vorigen in nahem Zusammenhange zu stehen scheint. Es ist bei diffusem Himmelslicht, sowohl wie Lampenlicht zu erkennen und trägt im ganzen dieselben Merkmale wie die beiden beschriebenen Systeme. Es ist jedoch nicht so leicht zu sehen wie jene, weil das von der oberen Platte direct reflectirte Licht, welches bei keiner der Interferenzen eine Rolle spielt, dasselbe meistens verdeckt. Blendet man dieses Licht ab, was durch einen geeignet angebrachten Schirm ermöglicht wird, so wird das neue System sehr klar und deutlich, und wenn man durch geringe Bewegung der Platten dafür sorgt, dass sich die beiden

anderen Systeme im Gesichtsfelde schneiden, so sieht man, dass das neue System durch die Schnittstelle der beiden ersteren ungefähr ebenso hindurchgeht, wie jene Linien durch die Schnittpunkte der Interferenzlinien der einzelnen Platten. Ein bedeutender Unterschied liegt nur darin, dass die beiden ersten Systeme von kleinen Gangunterschieden sich ableiten aus solchen mit grossen Gangunterschieden, während wir in unserem Falle zwei Systeme von farbigen Brewster'schen Linien haben, die Anlass zu einem dritten von ähnlichem Aussehen geben. Das dritte System und sein Zusammenhang mit den beiden anderen, erklärt sich nun folgendermassen. Die Strahlen, welche die ersten Linien veranlassen, verlaufen wie ABC_2D_1E und $AB_1C_1D_1E$ in Fig. 10 Taf. V, diejenigen des zweiten Systems wie ABC_2D_1E und $ABCDE$. Nun kann schliesslich aber auch ein Strahl $ABCDE$ mit einem anderen $AB_1C_1D_1E$ interferiren, und die Linien, die dadurch entstehen, müssen mit den anderen zusammenhängen, denn sind die Differenzen der Weglängen:

$$ABC_2D_1E - AB_1C_1D_1E = \Delta_1$$

und

$$ABC_2D_1E - ABCDE = \Delta_2$$

so ist

$$ABCDE - AB_1C_1D_1E = \Delta_1 - \Delta_2.$$

Die letzten Linien können übrigens, wie aus der Fig. 10 hervorgeht, aufgefasst werden als Brewster'sche Streifen, welche von der Platte I herrühren, die in diesem Falle die Rolle der beiden gleich dicken Platten spielt, während die Platte II nur dazu dient um das Licht, welches einmal die Platte I passirt hat, nochmal darauf zurückzuwerfen. In der That kann man auch dieselben Streifen sehen, wenn man nur eine einzige Platte benutzt, und an die Stelle der zweiten einen undurchsichtigen ebenen Spiegel bringt. Ebenso erhält man sie natürlich auch mit zwei nahezu parallel gehaltenen Platten von verschiedener Dicke. Die beiden zuerst erwähnten Streifensysteme sind identisch mit den von Hrn. Mascart in vollkommen planparallelen Platten beobachteten. Da sie bei solchen beide parallel der Schnittlinie der Plattenebene laufen, so ist von dem Zusammenhange mit der dritten Erscheinung dort nichts zu erkennen und Hr. Mascart berücksichtigt die

letztere überhaupt nicht. Uebrigens ist der Zusammenhang der drei Erscheinungen, geometrisch gesprochen, auch dann noch gewahrt, denn auch das dritte Liniensystem muss bei vollkommen planparallelen Platten den beiden anderen parallel laufen, schneidet sie also in ihrem gemeinsamen Schnitt im Unendlichen. Dass dies in der That der Fall ist, d. h. dass auch das dritte System parallel der Schnittgeraden der Platten läuft, ersieht man daraus, dass das dritte System, als ein Brewster'sches System zwischen der ersten Platte und ihrem Spiegelbilde in der zweiten aufgefasst werden kann, und der Schnitt dieser beiden ist identisch mit dem Schnitte beider Platten.

Diese Liniensysteme sind durchaus nicht die einzigen, die man in den Deckgläschen beobachten kann, es gehören dazu weiter solche, bei denen die untere Platte die Rolle der beiden Brewster'schen Platten übernimmt, die obere nur als Spiegel dient, und viele andere. Wir wollen auf dieselben hier nicht näher eingehen, weil sie sich zum Theile mit anderen Hilfsmitteln noch leichter untersuchen lassen, von denen später die Rede sein soll. Nur das mag noch erwähnt werden, dass das dritte System dasselbe ist, welches im Newton'schen Farbenglase von Knox, van der Willigen und Mach beobachtet und untersucht wurde, und dass letzterer auch den gemeinsamen Charakter der Linien erkannt hat.

§ 5. Ueber Brewster'sche und ähnliche Interferenzerscheinungen in Krystallplatten.

Brewster¹⁾ selbst versuchte schon an Krystallplatten seine Linien zu sehen aber mit negativem Erfolge. Er wandte Topas und Gyps an, und zwar Platten von verschiedener Stärke, er vermuthet aber, dass sie nicht hinreichend gleich dick waren. Dagegen beschreibt Dove Streifen in Platten von Bergkrystall, ohne der vergeblichen Versuche von Brewster Erwähnung zu thun. Es geht nicht an, etwa die Luftschicht als das eigentlich Wesentliche bei dem Zustandekommen der Interferenz zu betrachten,

1) Brewster, l. c.

2) H. W. Dove, Monatsber. d. Berl. Acad. April 1871. u. Pogg. Ann. 143. p. 335. 1871.

wenigstens kommt das nur auf das Gleiche hinaus, als wenn wir die eine der Krystallplatten dieselbe Rolle spielen lassen. Wir müssen also, vorausgesetzt, dass nicht Streifen anderer Art in Krystallplatten entstehen, annehmen, dass Dove mit seinen Platten von Bergkrystall die Streifen erzeugen konnte, während es Brewster mit seinen Platten von Gyps wegen der mangelhaften Planparallelität nicht gelang. Dass die Streifen von Dove ganz anderer Natur waren, ist wohl nicht vorauszusetzen, obwohl die Theorie der Streifen in Krystallplatten nicht untersucht worden ist und Dove über seine Beobachtungen nicht viel angibt. Es ist leicht Interferenzerscheinungen von der Art der Brewster'schen in Krystallplatten zu beobachten, welche hinreichend dünn sind. Wenn nämlich in jeder der Krystallplatten der ordentliche Strahl und der ausserordentliche Strahl nur einen geringen Gangunterschied erhalten, so können auch die Streifensysteme, welche von den beiden erzeugt werden, nicht ganz voneinander getrennt liegen und verschieden verlaufen. Die Streifensysteme, die der einzelnen Platte allein zukommen, sind in diesem Falle besonders gut mit blossem Auge zu beobachten. An dünnen Glimmerplatten entdeckte ja, wie wir erwähnten, Haidinger die Interferenzerscheinung planparalleler Platten. Die Streifenbreite ist eine bedeutende wegen der geringen Dicke der Platten. Diese Umstände machen die Glimmerplatten zu manchen Zwecken der Untersuchung sehr geeignet, sie sind zu den Versuchen viel bequemer als Gyps, weil sie sich leichter ganz dünn spalten lassen.

Gelegentlich trifft man bei derartigen Versuchen auch auf Farben ganz anderen Ursprunges. Man hat nämlich schon mehrfach beobachtet, dass man mit einer einzigen Krystallplatte ohne Polarisator noch Analysator Interferenzerscheinungen bekommen kann.¹⁾ Diese Farben sind gewöhnlich nicht sehr stark, wendet man aber einen Analysator oder einen Polarisator an, so können sie sehr deutlich hervortreten. Gerade einige der Stellungen, welche für die Beobachtung der uns interessirenden Interferenzstreifen brauchbar sind, lassen auch

1) L. Ditscheiner, Sitzber. d. math. nat. Cl. d. k. Ak. d. Wiss. Wien 73. Abth. II. p. 180. 1876.

die Farben dieser Art zustande kommen. Dabei spielt die eine Krystallplatte lediglich die Rolle des Polarisators für das von ihrer Oberfläche reflectirte Licht. Man kann daher auch leicht diese Farben von den anderen unterscheiden, denn die eine Platte lässt sich durch eine Glasplatte oder eine sonstige Polarisationsvorrichtung ersetzen; ohne dass die Erscheinung verschwindet, während die anderen Erscheinungen abhängig sind von den Verhältnissen der Dicken der beiden Krystallplatten. Nachdem man so das Mittel besitzt, durch einfache Controlversuche diesen Grund zu Versehen zu vermeiden, gelingt es leicht, die verschiedenen Fälle von Interferenzerscheinungen zu verwirklichen, welche bisher für Glasplatten erwähnt wurden. Begreiflicherweise wiederholt sich dabei manche der Erfahrungen, die Haidinger bei seinen Versuchen über die Interferenzringe an einer einzigen Glimmerplatte machte; z. B. ist es vortheilhaft, die Platten so nahe wie möglich an's Auge zu bringen, um die Gestalt der Interferenzstreifen möglichst rein beobachten zu können. Indem man dagegen die Platten weiter vom Auge entfernt, treten die Unregelmässigkeiten mehr hervor und schliesslich erreicht man ein ähnliches moirirtes Aussehen der Platten, wie es bei Anwendung homogenen Lichtes unter denselben Bedingungen die einzelne Platte zeigt. Die Dicke des Glimmers ändert sich nicht wie die der Glasplatten stetig von Ort zu Ort, sondern die Platten bestehen aus Gebieten von verschiedener Dicke, welche durch scharfe Grenzlinien voneinander getrennt sind. Steht die Platte nahe am Auge, so sind die Streifen, deren Grund die ungleichen Einfallswinkel der Strahlen sind, auf einem bestimmten Gebiete der Platte zahlreicher, als wenn ich die Platte vom Auge entferne. In letzterem Falle können daher ganze Gebiete von ungleicher Dicke in dem Raume enthalten sein, der bei einer planparallelen Scheibe von einem einzigen Streifen eingenommen sein würde. Diese Gebiete können daher jedesmal als Ganze voneinander verschiedene Färbung zeigen und eine Erscheinung verursachen, bei der die Platte aussieht wie aus farbigen Flickern zusammengesetzt. Im anderen Falle, wo die Platte sich nahe am Auge befindet, machen die Gebiete von gleicher Dicke je einen grossen Theil des Gesichtsfeldes aus, in ihnen sind die Haidinger'schen

Linien rein zu sehen und an der Grenze der verschiedenen Felder findet nur eine Verschiebung der Linien statt. Ähnlich erklärt sich auch, warum gewisse Stellungen der Platte zueinander für die Beobachtung der Erscheinungen geeigneter sind als andere. Wählt man Lagen, in denen die einzelnen Streifen grössere Theile der Platten zwischen sich einschliessen, so werden die Unregelmässigkeiten in der Dicke der Platte leichter bewirken, dass man die Streifenbildung überhaupt nicht mehr sieht, während man mit denselben Platten in anderen Lagen Streifen sehen kann, welche mit grosser Annäherung sich an den Stellen befinden, wo ganz planparallele Platten sie zeigen würden. Geht man beispielsweise bei zwei Platten von gleicher Dicke aus von dem Falle, den Lummer behandelt hat, beobachtet also zuerst in Richtung des symmetrischen Strahles und dreht dann die dem Auge nähere Platte, so dass der Einfallswinkel derselbe bleibt, so kann man häufig beobachten, dass die Streifen Anfangs ganz deutlich aber eng sind und in dem Maasse unregelmässiger werden, als sie sich verbreitern. Aus diesen Gründen ist also die Stellung, welche Brewster bei Gyps und Topas anwandte, um die Linien zu sehen, nämlich diejenige, bei welcher die Platten nahezu parallel sind, nicht ganz geeignet. Allerdings kann man die gesuchte Interferenzerscheinung in dieser Lage sehen, sie stellt sich aber ebenso dar, wie bei dem Glimmer, d. h. die ganze Platte scheint aus kleinen farbigen Feldern zu bestehen, die vollkommen regellos liegen. Da man aus Gyps nicht so dünne Spaltstücke wie von Glimmer erhalten kann, und da die Gebiete von gleicher Dicke (vielleicht aus demselben Grunde) beim Gyps noch kleiner zu sein scheinen als beim Glimmer, so ist die Erscheinung schwieriger bei demselben zu beobachten. Trotz der Unregelmässigkeiten kann man, bei grösserem Neigungswinkel der Platten zueinander, Liniensysteme beobachten, welche nur geringe Abweichungen von der für planparallele Platten berechneten Lage haben. Gyps ist für Versuche dieser Art schon soviel weniger geeignet als Glimmer, dass man nicht erwarten kann, mit Topas, der sich noch schwerer in dünne Platten spalten lässt, oder überhaupt mit Spaltungstücken anderer Krystalle günstigere Resultate zu erlangen. In solchen Fällen wird man daher immer auf geschliffene

Platten angewiesen sein. Das Material von Gyps, welches zu meinen Versuchen diente, erhielt ich durch die Freundlichkeit der Hrn. Prof. Groth und Ulrich, denen ich dafür meinen Dank ausspreche.

Schluss.

Die Interferenzerscheinungen, welche man in zwei planparallelen Platten von gleicher Dicke und demselben Material erhält, sind bisher genauer nur für den Fall untersucht, dass das Licht von beiden Platten in derselben Ebene reflectirt wird. In § 1 ist die Formel für die Breite der Differenzstreifen allgemein für die übrigen Lagen entwickelt, bei denen der Gangunterschied Null vorkommt und daher Beobachtung in gewöhnlichem Lichte möglich ist. Beschränken wir uns auf diejenigen Fälle, bei denen die Interferenzlinien der einzelnen Platte mit genügender Annäherung als äquidistante Streifen aufzufassen sind, so ergibt sich nicht nur dieselbe Formel in viel einfacherer Weise, sondern auch diejenige für die Breite der Differenzstreifen von grösseren Gangunterschieden und der Summenstreifen in allgemeiner Lage.

Der § 2 enthält eine Discussion der Interferenzerscheinung, welche als Verallgemeinerung der Brewster'schen Linien für den Fall gelten kann, dass die beiden planparallelen Platten von ungleicher Dicke sind, ein Fall, den man bisher nur soweit berücksichtigt hat, als es bei den unvermeidlichen, geringen Ungleichheiten der Platten im Interferenzialrefractor nothwendig erschien. Die Breite der Streifen ergibt sich unter den im § 1 erwähnten beschränkenden Voraussetzungen auch aus denselben Formeln.

In § 3 ist ein Verfahren angegeben, um leicht experimentell das Vorhandensein und die Lage der in den vorigen Paragraphen behandelten Erscheinungen festzustellen.

In § 4 sind die verschiedenen Interferenzen behandelt, welche möglich sind, wenn zwei planparallele Platten von gleicher Dicke einander nahezu parallel sind. Der Zusammenhang von einigen dieser Interferenzerscheinungen ist theoretisch und experimentell untersucht.

Der § 5 ist den Interferenzerscheinungen von der Art der Brewster'schen in dünnen Krystallplatten gewidmet.

Berlin, Physik. Inst. d. Univ. 1891.

X. *Weiteres zur electromotorischen Wirksamkeit der Ionen; von W. Nernst und R. Pauli.*

(Mitgetheilt von W. Nernst.)

Die Betrachtung der Diffusionserscheinungen, der electrolytischen Leitung und des electromotorischen Verhaltens von in Wasser gelösten Salzen führt übereinstimmend zu dem Ergebniss, dass auf ein in Lösung befindliches Ion im allgemeinen zweierlei Arten von Kräften treibend einwirken, deren eine vom Gefälle des osmotischen Partialdruckes des betreffenden Ions, deren andere vom Gefälle des electrostatischen Potentials herrührt. Ausser von der Intensität dieser Kräfte hängt die Geschwindigkeit, mit welcher das Ion im Lösungsmittel wandert, nur noch ab von dem Reibungswiderstande, den es bei seiner Wanderung zu überwinden hat. Da nun sowohl die Gesetze des osmotischen Druckes (Gasgesetze), wie diejenigen der electrostatischen Fernwirkung (Coulomb's Gesetz) wohl bekannt sind, so wird es ermöglicht, die Wanderung der Ionen unter dem Einflusse jener Kräfte aus ihren Reibungswiderständen mittelst Differentialgleichungen zu berechnen, welche durch Combination der hydrodynamischen Gleichungen mit denen der Electricitätsströmung zu erhalten sind.

Als diese Gleichungen aufgestellt wurden¹⁾, geschah ihre Verwerthung nach zwei Richtungen hin; einerseits wurden in absolutem Maasse die Diffusionscoëfficienten der Salze aus den Gasgesetzen und den Kohlrausch'schen Beweglichkeiten, anderseits aus den gleichen Grössen die electromotorischen Kräfte gewisser galvanischer Ketten abgeleitet unter gleichzeitiger Betonung, dass u. a. durch die allgemeinen Differentialgleichungen das Problem, die in Flüssigkeitsketten, welche aus vollständig dissociirten Electrolyten combinirt sind, wirkenden electromotorischen Kräfte zu finden, im Princip gelöst, d. h. auf Schwierigkeiten rein mathematischer Art zurückgeführt sei.

Diese rechnerischen Schwierigkeiten sind nun freilich nicht

1) W. Nernst, Zeitschr. physik. Chem. 2. p. 617. 1888; 4. p. 129. 1889.
Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. XLV.

unbedeutend, insbesondere dann, wenn die in Lösung befindlichen Electrolyte nur unvollständig dissociirt sind, ein Fall, der sich bisher noch nicht hat behandeln lassen. Es sei übrigens bei dieser Gelegenheit darauf hingewiesen, dass es von vornherein nicht ausgeschlossen, wenn auch nicht sehr wahrscheinlich ist, dass ein während der Diffusion sich dissociirender Electrolyt noch in anderer Weise electromotorisch wirkt, als wie es in den allgemeinen Formeln zum Ausdruck gelangt. Der Fall, dass nur ein völlig dissociirter Electrolyt sich in Lösung befindet, bietet keine Schwierigkeiten, und nachdem so die zwischen zwei verschiedenen concentrirten Lösungen desselben Electrolyten wirksame electromotorische Kraft ermittelt war, liessen sich Flüssigkeitsketten herstellen, deren Gesamtkraft sich aus der Summe der an den einzelnen Contactstellen wirkenden electromotorischen Kräfte berechnen liess und gelang sowohl zum ersten Male eine, nach den Gesammtergebnissen der Messungen zu urtheilen, unzweifelhafte Zerlegung der Gesamtkraft eines galvanischen Elementes in ihre Komponenten.

Die erwähnten Differentialgleichungen sind von M. Planck in einer Arbeit¹⁾ acceptirt worden, welche insofern auch etwas Neues für den behandelten Gegenstand beibringt, als der strenge, früher nur andeutungsweise und unvollständig erbrachte Beweis geführt wurde, dass durch jene Differentialgleichungen die in den Lösungen wirkenden Kräfte *eindeutig* bestimmt sind.

Einen weiteren Fortschritt erfuhr die Behandlung der Differentialgleichungen in einer bald darauf erschienenen Abhandlung von Planck²⁾, in welcher auf einem durch Einfachheit und Eleganz ausgezeichneten Wege die allgemeine Integration für den Fall gelang, dass beliebig viele binäre und vollkommen dissociirte Electrolyte in der Lösung sich befinden. Durch diese Ueberwindung der mathematischen Schwierigkeiten wird es nunmehr möglich, die electromotorische Kraft einer bei Anwendung von Lösungen binärer Electrolyte beliebig combinirten Flüssigkeitskette aus den Gasgesetzen und den Ionenbeweglichkeiten in absolutem Maasse zu berechnen.

Bei der experimentellen Prüfung der Theorie ist leider im hohem Maasse störend der Umstand, dass vor der Hand

1) Planck, Wied. Ann. **39**. 161 (1890).

2) Planck, Wied. Ann. **40**. 561 (1890).

der unvollkommenen electrolytischen Dissociation bei endlichen Verdünnungen nicht Rechnung getragen werden kann. Gleichwohl haben wir es unternommen, einen Beitrag zur experimentellen Erforschung der Flüssigkeitsketten mit Rücksicht auf die Forderungen der Theorie zu liefern und es seien im Folgenden unsere Resultate kurz mitgeteilt

Die untersuchten Ketten wurden erhalten durch Combination der vier Lösungen (die Zahlen bedeuten Gramm-Aequivalente per Liter):

$$0,1 \text{ K Cl}, 0,01 \text{ K Cl}, 0,1 \text{ H Cl}, 0,01 \text{ H Cl}.$$

Die Potentialdifferenzen berechnen sich aus den Kohlrausch'schen Ionenbeweglichkeiten¹⁾

K	H	Cl
52	272	54

für die Combinationen

$0,1 \text{ K Cl} | 0,01 \text{ K Cl} = -0,0011$, und $0,1 \text{ H Cl} | 0,01 \text{ H Cl} = +0,0387$
aus der Formel²⁾

$$E = 0,860 T \frac{\mu - \nu}{\mu + \nu} \ln \frac{c_2}{c_1} \times 10^{-4}$$

oder, wenn wir $T = 273 + 18$ setzen und anstatt der natürlichen Brigg'sche Logarithmen einführen

$$E = 0,0576 \frac{\mu - \nu}{\mu + \nu} \ln \frac{c_2}{c_1};$$

μ und ν sind die Beweglichkeiten des Kations und Anions; die Concentrationen sind

$$c_1 = 0,1 \text{ und } c_2 = 0,01.$$

Alle Potentialdifferenzen sind in Volt ausgedrückt und beziehen sich auf 18°; positives Vorzeichen zeigt an, dass ein von der betreffenden Combination getriebener Strom dieselbe von links nach rechts durchfließen würde, oder dass bei der Berührung die rechts stehende Lösung sich +, die links stehende sich - ladet, negatives Vorzeichen steht im entgegengesetzten Falle. Die Lö-

1) Vgl. Nernst, l. c. 4. 133 (1889).

2) Planck, l. c. 574.

sungen sind als völlig dissociert angesehen, was natürlich kleine Fehler mit sich bringt.

Für die Combinationen



berechnet sich übereinstimmend

$$E = 0,576 \log \frac{272 + 54}{54 + 52} = +0,0282.$$

Zur Berechnung von $0,01 \text{ K Cl} | 0,1 \text{ H Cl}$ dient die Formel¹⁾

$$E = 0,0576 \log \chi,$$

worin $\log \chi$ sich aus der transcendenten Gleichung bestimmt:

$$\frac{\chi c_2 u_2 - c_1 u_1}{c_2 v_2 - \chi v_1 c_1} = \frac{\log \frac{c_2}{c_1} - \log \chi}{\log \frac{c_2}{c_1} + \log \chi} \cdot \frac{\chi c_2 - c_1}{c_2 - \chi c_1},$$

wenn wir darin

$$\begin{array}{lll} u_1 = 272 & u_2 = 52 & c_1 = 0,01 \\ v_1 = 54 & v_2 = 54 & c_2 = 0,1 \end{array}$$

einsetzen, findet man

$$\log \chi = - \frac{0,02 + 21,8 \chi}{-1,06 + 32,6 \chi}$$

und durch Probiren

χ	$-\frac{0,02 + 21,8 \chi}{-1,06 + 32,6 \chi}$	$\log \chi$
0,1102	- 0,9566	- 0,9578
0,1105	- 0,9588	- 0,9566

woraus sich ergibt

$$\log \chi = -0,957 \text{ und somit } 0,01 \text{ K Cl} | 0,1 \text{ H Cl} = -0,0551.$$

In der gleichen Weise findet man für $0,1 \text{ K Cl} | 0,01 \text{ H Cl}$

$$\begin{array}{lll} u_1 = 272 & u_2 = 52 & c_1 = 0,1 \\ v_1 = 52 & v_2 = 54 & c_2 = 0,01 \end{array}$$

$$\log \chi = \frac{2,18 \chi + 0,2}{3,26 \chi - 10,6}$$

und durch Probiren

$$\chi = -0,647, \log \chi = -0,189, 0,1 \text{ K Cl} | 0,01 \text{ H Cl} = -0,0109.$$

1) Planck, l. c. 567.

Mit Hülfe der obigen Zahlen sind die electromotorischen Kräfte der nachfolgend verzeichneten vier Combinationen aus der Summe der an den einzelnen Berührungsstellen wirkenden Kräfte berechnet; gleichzeitig sind dieselben direct nach der früher¹⁾ beschriebenen Methode gemessen worden, die nur insofern eine Abänderung erfuhr, dass ein äusserst empfindliches Thomson-Galvanometer anstatt des Capillarelectrometers Verwendung fand.

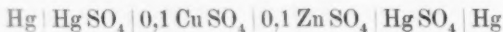
Combination	<i>E</i> ber.	beob.
0,1 KCl 0,1 HCl 0,01 HCl 0,01 KCl 0,1 KCl - 0,0282 + 0,0387 + 0,0282 + 0,0011	0,0398	0,0362
0,1 KCl 0,1 HCl 0,01 KCl 0,1 KCl - 0,0282 + 0,0551 + 0,0011	0,0280	0,0281
0,1 KCl 0,1 HCl 0,01 HCl 0,1 KCl - 0,282 + 0,0387 + 0,0109	0,0214	0,0200
0,1 KCl 0,01 HCl 0,01 HCl 0,1 KCl - 0,0109 + 0,0282 + 0,0011	0,0184	0,0167

Bei allen Combinationen bildeten die rechts stehenden Lösungen den positiven Pol; in Anbetracht des Umstandes, dass kleine Unsicherheiten der Ionenbeweglichkeiten auf „*E* ber.“ von grossem Einflusse sind, müssen die vorstehenden Zahlen immerhin als eine Bestätigung der Theorie angesehen werden; von weiteren Messungen wurde vorläufig Abstand genommen, weil eine Neuberechnung der Ionenbeweglichkeiten vorgenommen werden soll.

Wie schon erwähnt, bietet die theoretische Betrachtung des electromotorischen Verhaltens von nicht vollständig in die Ionen zerfallenen Electrolyten vor der Hand gewisse Schwierigkeiten; doch lassen sich jetzt schon für gewisse einfache Fälle einige Schlussfolgerungen ziehen. Da nach der Theorie die electromotorische Wirksamkeit verdünnter Lösungen von nichts anderem abhängt, als von der Zahl der freien Ionen und ihren Beweglichkeiten, so können zwei Lösungen, die sich bezüglich dieser Punkte *gleich* verhalten, *keine* Potentialdifferenz gegeneinander aufweisen. Diese Bedingung ist z. B. bei äquivalenten Lösungen von Zinksulfat und Kupfersulfat erfüllt, weil diese sehr nahe gleiche Leitungsvermögen und bei der Gleichheit

1) Nernst, l. c. p. 141.

der Ionenbeweglichkeiten von Zn und Cu dementsprechend gleichen Dissociationszustand besitzen. Diese Folgerung lässt sich durch Messung der electromotorischen Kraft der Combination



verificiren, weil hier nach der Theorie der umkehrbaren Electroden¹⁾ die an der Grenzfläche der beiden letzteren vorhandenen electromotorischen Kräfte sich gegenseitig aufheben; thatsächlich betrug die Kraft obiger Kette nur

$$E = 0,00024 \text{ Volt}$$

und zwar bildete das rechts stehende Hg den positiven Pol. Es darf also keineswegs, wie wohl gelegentlich geschehen, der Sitz der Klemmspannung eines Danielementes an der Berührungsfläche der Zink- und Kupfersulfatlösungen gesucht oder auch nur ein grösserer Bruchtheil derselben dahin verlegt werden.

Hr. Paschen²⁾ hat mittelst der Methode der Tropfelectroden für die Potentialdifferenzen zwischen Salzlösungen von den theoretischen abweichende Resultate erhalten; allein wenn man bedenkt, dass 1. die theoretischen Werthe dieser Potentialdifferenzen aus den Gasgesetzen und Ionenbeweglichkeiten sich unter Zuhülfenahme der Energieprincipien und der Erfahrungsthatfachen der electrolytischen Leitung im absoluten Maasse berechnen liessen, 2. aus den gleichen Werthen das electromotorische Verhalten von Flüssigkeits-, Concentrations- und thermoelectrischen Ketten mit der Erfahrung in Uebereinstimmung abgeleitet wurde, 3. schliesslich die gleiche Theorie der electromotorischen Wirksamkeit der Ionen die Diffusion der Electrolyte quantitativ berechnen liess, und wenn man

1) Nernst, l. c. p. 147.

2) Paschen. Wied. Ann. 41. p. 184. 1890; die abfälligen Bemerkungen Hrn. Paschen's über meine Theorie der electromotorischen Wirksamkeit der Ionen sind so allgemein gehalten, dass ich nichts Sachliches zu erwidern weiss. Ein Eingehen auf derartige Einwände hätte ich daher für überflüssig gehalten, wenn nicht Hrn. Paschen's Bemerkungen weitere Verbreitung gefunden hätten (vgl. Winkelmann's Physik III. p. 128). N.

sich andererseits erinnert, dass die Messungen von Potentialdifferenzen mittelst Tropfelectroden seitens verschiedener Beobachter bisher ebenso verschiedene Resultate lieferten als die theoretischen Ansichten auseinandergehen (und in der That scheinen letztere der Klärung noch vielfach bedürftig) — so dürfte obige Diskrepanz wohl nur dem Gebrauche verhängnissvoll erscheinen, den Hr. Paschen von den Tropfelectroden machen zu dürfen geglaubt hat.

Göttingen, Physik. Inst., Dec. 1891.

XI. Ueber die Potentialdifferenz verdünnter Lösungen; von W. Nernst.

In einer unter obigem Titel kürzlich veröffentlichten Arbeit hat Hr. W. Negbauer¹⁾ die Formeln, welche sich aus den von mir entwickelten Anschauungen über die electromotorische Wirksamkeit der Ionen²⁾ ergeben, einer sehr eingehenden experimentellen Prüfung unterworfen; wenn ich im Folgenden einige Erweiterungen, bez. Berichtigungen zur Untersuchung Hrn. Negbauer's mitzutheilen mir erlaube, so möchte ich vorausschicken nicht unterlassen, dass ich diese Arbeit als einen sehr werthvollen experimentellen Beitrag zur Frage der galvanischen Stromerzeugung begrüsst habe.

1. Meine Betrachtungen bezogen sich auf in wässriger Lösung *vollständig dissociirte* Electrolyte, deren osmotischer Druck und electrisches Leitungsvermögen mit anderen Worten der Concentration proportional sind. Da man nun aber häufig die Messungen bei Verdünnungen anstellt, woselbst die Dissociation zwar weit fortgeschritten ist, aber doch nicht als vollständig angesehen werden kann, so bedarf es einer diesbezüglichen Correction, die ich seinerzeit in der Weise anbrachte, dass ich anstatt des Verhältnisses der Concentrationen dasjenige dieser Concentrationen multiplicirt mit den betreffenden Dissociationsgraden oder, was dasselbe besagt, dasjenige der betreffenden Leitungsvermögen einführte. Dass dies Verfahren begründet sei, war von selbst einleuchtend bei weitgehend dissociirten Electrolyten, mit denen ich ausschliesslich Messungen anstellte und woselbst diese Correction unerheblich ist. Hr. Negbauer rechnet in dieser Weise auch bei weniger stark dissociirten Electrolyten (wie ZnSO_4 u. s. w.); um die Berechtigung dieses Verfahrens zu prüfen, sei die Potentialdifferenz zwischen zwei Lösungen abgeleitet, die den gleichen Electrolyten in verschiedener Concentration und beliebig weit

1) Negbauer, Wied. Ann. **44**, p. 737. 1891.

2) Nernst, Zeitschr. phys. Chem. **2**, p. 619. 1888. u. **4**, p. 129. 1889.

dissociirt enthalten, wobei nur die Gas- und Dissociationsgesetze als gültig vorausgesetzt werden mögen.

Zur theoretischen Ableitung dieser Potentialdifferenz für den Fall eines vollständig dissociirten Electrolyten habe ich zwei Wege angegeben; der eine fusste auf der Betrachtung des Diffusionsvorganges, der zweite beruhte auf der Identität der electromotorischen Wirksamkeit eines reversiblen Processes mit der maximalen äusseren Arbeit, die durch diesen Process gewonnen werden kann.¹⁾ Die erstere Ableitung gibt ein anschaulicheres Bild der galvanischen Stromerzeugung, bedarf aber eines grösseren Aufwandes an Hypothesen als die letztere, welche im wesentlichen diejenigen Voraussetzungen macht, wie sie z. B. zur Ableitung der von Helmholtz'schen Theorie der Concentrationsketten erforderlich sind.

Wir schlagen hier den zweiten, weil kürzeren, Weg ein. Eine Lösung, die im Volumen V ein Gramm-Molecül eines binären Electrolyten vom Dissociationsgrade m enthalten soll, befinde sich in Berührung mit einer zweiten Lösung desselben Electrolyten, für welche die entsprechenden Grössen $V + dV$ und $m + dm$ betragen mögen. Die electrochemisch gemessene Electricitätsmenge 1 trete aus Lösung I in II, wobei $u/(u + v)$ Aequivalente des Kations von I in II, und $v/(u + v)$ Aequivalente des Anions von II in I übertreten. Die Arbeit dA , welche aus diesem Vorgange in maximo gewonnen werden kann, beträgt:

$$(1) \quad dA = \frac{u - v}{u + v} F' dp,$$

wenn in Lösung II der (gemeinschaftliche) osmotische Partialdruck der beiden Ionen um dp kleiner ist als in I, und V' dasjenige Volumen der Lösung bedeutet, welches je ein Aequivalent der beiden Ionen gelöst enthält. Nach der Definition ist:

$$(2) \quad V' = \frac{V}{m}.$$

Bezeichnen wir ferner mit p_0 den osmotischen Partialdruck, unter welchem jedes Ion stehen würde, wenn ein Aequivalent freier Ionen sich in der Volumeneinheit befände, so wird:

$$(3) \quad p = p_0 \frac{m}{V}.$$

1) Nernst, l. c. p. 634 u. 136.

Aus (1) bis (3) folgt:

$$(4) \quad dA = p_0 \frac{u-v}{u+v} \frac{V}{m} d\left(\frac{m}{V}\right).$$

Zur Integration bedürfen wir einer Beziehung zwischen Dissoziationsgrad m und Concentration $1/V$ der Lösung; eine solche wird geliefert durch die Dissociationsisotherme:

$$(5) \quad KF = \frac{m^2}{1-m},$$

worin K die Ostwald'sche Dissociationsconstante¹⁾ bedeutet. Aus (4) und (5) folgt:

$$(6) \quad dA = -p_0 \frac{u-v}{u+v} \frac{dm}{m(1-m)}.$$

Durch Integration von (6) und Gleichsetzung von maximaler Arbeit A und electromotorischer Kraft E ergibt sich:

$$(7) \quad E_2 - E_1 = p_0 \frac{u-v}{u+v} \ln \frac{m_1(1-m_2)}{m_2(1-m_1)},$$

welcher Ausdruck also die Potentialdifferenz zwischen zwei Lösungen des gleichen binären Electrolyten ergibt, wenn sein Dissoziationsgrad in beiden m_1 und m_2 beträgt. Nun ist nach (5):

$$(8) \quad \frac{V_1 m_2}{V_2 m_1} = \frac{m_1(1-m_2)}{m_2(1-m_1)}$$

oder, wenn wir für die Verdünnung V den reciproken Werth der Concentration c einführen und (8) mit (7) combiniren:

$$(9) \quad E_2 - E_1 = p_0 \frac{u-v}{u+v} \ln \frac{c_1 m_1}{c_2 m_2}.$$

Da nach Arrhenius:

$$m = \frac{\lambda}{\lambda_\infty},$$

worin λ das moleculare Leitungsvermögen des Electrolyten bei der betreffenden Concentration, λ_∞ dasjenige bei sehr grosser Verdünnung bedeutet, so ist es in der That gerechtfertigt, um der nicht vollständigen Dissociation Rechnung zu tragen, auch bei wenig dissociirten Electrolyten statt des Verhältnisses der Concentrationen dasjenige der Leitungsvermögen einzuführen. *Voraussetzung ist jedoch die Gültigkeit der Gleichungen (3) und (5), nach welchen der betreffende Electrolyt einerseits den aus dem Leitungsvermögen zu berechnenden osmotischen*

1) Ostwald, Zeitschr. phys. Chemie 2. p. 270. 1888.

Druck aufweisen und andererseits dem Dissociationsgesetze Folge leisten muss; zur Prüfung obiger Relation würden daher die organischen Säuren in erster Linie heranzuziehen sein. Bei verhältnissmässig schwach dissociirten Electrolyten, wie Zinksulfat, woselbst sich beide Bedingungen unvollkommen erfüllt finden, sind Abweichungen zwischen Rechnung und Versuch vorherzusehen. Bei stark dissociirten Electrolyten, wie ich sie in meiner ersten Arbeit ausschliesslich zur Prüfung der Theorie herangezogen habe, ist die Correction klein genug, um sie unbedenklich anwenden zu können, trotzdem jene bekanntlich Abweichungen von der Dissociationsisotherme aufweisen. Ob auch in dem Falle, dass zwei Lösungen verschiedener Electrolyte sich berühren, woselbst also mit der Vermischung eine gegenseitige Beeinflussung des Dissociationsgrades verknüpft ist, es gestattet ist, anstatt mit den Concentrationen mit den Leitungsvermögen zu rechnen, wie es Hr. Negbaur thut (l. c. p. 748), bedarf allerdings erst noch weiterer Begründung, ist jedoch in Anbetracht der Kleinheit der Correction in den daselbst untersuchten Fällen von nicht allzu grosser Wichtigkeit.

2. Die Bemerkung Hrn. Negbaur's¹⁾, wonach im Sinne der Dissociationshypothese das Lösungsmittel keinen Einfluss auf die electromotorische Kraft ausüben soll, scheint mir nicht richtig zu sein; im Gegentheil hat ja gerade die Dissociationshypothese die ganz exceptionelle Rolle, welche das Wasser als Lösungsmittel vermöge seiner Fähigkeit spielt, viele gelöste Stoffe sehr vollständig electrolytisch zu dissociiren, in das rechte Licht gesetzt, und Beckmann's²⁾ Forschungen haben zu einer Klassification der verschiedenen Lösungsmittel bezüglich ihrer dissociirenden Kraft geführt. Insbesondere ist man durchaus nicht berechtigt, vorherzusagen, wie Hr. Negbaur meint, dass eine Kette nach dem Schema:



bei Anwendung äquivalenter Lösungen keine Potentialdifferenz ergeben würde, wenn die Ionenbeweglichkeiten in beiden Lö-

1) l. c. p. 757. Vgl. auch Nernst, Zeitschr. f. physik. Chemie 8. p. 138. 1891.

2) Beckmann, Zeitschr. f. physik. Chemie 6. p. 470. 1890.

sungsmitteln gleich wären. Selbst wenn äquivalente Lösungen auch gleich dissociirt wären — ebenfalls eine für obige Folgerung nothwendige, aber sicherlich nicht erfüllte Voraussetzung — so könnte einerseits die electrolytische Lösungstension des Cd den beiden Flüssigkeiten gegenüber eine verschiedene sein, wie ja auch die gewöhnliche Löslichkeit von Lösungsmittel zu Lösungsmittel variirt, und zweitens könnte sehr wohl an der Berührungsfläche der beiden Lösungen eine Potentialdifferenz sich ausbilden.¹⁾

3. Hr. Negbauer theilt mit, dass Concentrationsketten, welche aus Lösungen schwefelsaurer Salze und mit Merkursulfat depolarisirten Quecksilberelectroden combinirt sind, eine meiner Theorie entgegengesetzte Stromrichtung liefern. Diese Angabe beruht jedoch auf einem Irrthum; denn ich habe schon vor längerer Zeit constatirt, dass man bei Anwendung von ZnSO_4 und CuSO_4 die von der Theorie verlangte Stromrichtung beobachtet, und ich habe mich nunmehr durch erneute Messungen von der Richtigkeit meiner früheren Beobachtungen überzeugt. Ob ich normale mit $\frac{1}{10}$ normalen, oder $\frac{1}{10}$ normale mit $\frac{1}{100}$ normalen Lösungen combinirte, ob ich das Merkursulfat durch Fällung von Merkuronitrat mit Schwefelsäure oder durch Erhitzen von concentrirter Schwefelsäure mit Quecksilber bereitete, in allen Fällen beobachtete ich nicht nur die von der Theorie geforderte Stromrichtung, sondern erhielt auch den erwarteten nahe kommende Absolutwerthe. Freilich liefern, wenigstens bei verdünnten Lösungen, die Messungen etwas schwankende Werthe, was vielleicht auf eine hier erfolgende allmähliche Umwandlung des neutralen in das gelbe basische Merkursulfat zurückzuführen ist.

So zeigte bei 18° die mit Magnesiumsulfat combinirte Kette



eine electromotorische Kraft von 0,014 Volt, während sich aus

$$E = 0,0577 \frac{u}{u+v} \log^{10} \frac{c_1 \lambda_1}{c_2 \lambda_2}$$

0,0149 berechnet, wenn wir nach Hittorf $u/(u+v) = 0,344$ und nach Kohlrausch $\lambda_1 = 270$ und $\lambda_2 = 474$ einsetzen. Hr. Negbauer's Angabe, dass hier ein Widerspruch mit meiner

1) Nernst, Zeitschr. f. phys. Chem. 6. p. 36. 1890.

Theorie vorläge, beruht demnach auf fehlerhaften Messungen und ich zweifle nicht, dass Hr. Negbauer bei einer Wiederholung seiner Versuche meine Resultate bestätigt finden wird.¹⁾

Möglicherweise erklärt sich die Sache dadurch, dass Hr. Negbauer anstatt Hg_2SO_4 das Salz HgSO_4 als Depolarisator verwandt hat; (im Texte wird von Merkursulfat gesprochen, doch seine Formel, jedenfalls in Folge von Druckfehlern bald HgSO_4 , bald Hg_2SO_4 geschrieben); bekanntlich ist Merkursulfat in wässerigen Lösungen sehr zersetzlich und desshalb als Depolarisator nicht zu brauchen. Der Umstand, dass Hrn. Negbauer's Clarkelemente nicht sehr constant waren, lässt beinahe befürchten, dass durch ein derartiges Versehen auch die Kraft seines Normalelementes unsicher gemacht wird. Hrn. Negbauer's Bemerkung (l. c. p. 766) „über die Grösse der Potentialdifferenz der Latiner-Clark-Kette liegen, wie bekannt viele, zum Theil ziemlich verschiedene Angaben vor“ steht die Thatsache entgegen, dass eine Anzahl Beobachter fast identische Zahlen erhalten haben.²⁾ Da ich jedoch beim Vergleich meiner älteren Zahlen mit den entsprechenden neueren Hrn. Negbauer's (den anzustellen Hr. Negbauer unterlassen hat) bis auf wenige Procent Uebereinstimmung finde, so kann jedenfalls die electromotorische Kraft seiner Normalelemente nicht erheblich fehlerhaft in Rechnung gesetzt sein. — Wenn Hr. Negbauer sagt (l. c. p. 738): „Die wenigen Versuche, die Hr. Nernst selbst zu seiner Theorie angestellt hat, lassen keinen Schluss auf die allgemeine Gültigkeit seiner Formeln zu“, so darf ich wohl die Frage, ob durch meine Messungen, welche im Ganzen etwa 60 Ketten verschiedenster Art (Flüssigkeits-, Concentrations-,

1) Es wäre sehr wünschenswerth, wenn Hr. Negbauer bei dieser Gelegenheit durch einige Nachträge und Berichtigungen seiner Arbeit erst ihren vollen Werth ertheilen möchte. So fehlt bei Tabelle 1 bis 13 die Angabe, auf welche Concentrationen sich die Concentrationsverhältnisse k beziehen; ferner wird nicht gesagt, mit welchen Werthen der Ionenbeweglichkeit bei Stoffen wie H_2SO_4 , ZnCl_2 u. s. w. gerechnet wurde; die Zahlenwerthe der Tabelle 14 differiren von denen der Tabelle 16 und 17 ein wenig, u. s. w.

2) Es fanden Lord Rayleigh und Sidgwick (Phil. Trans. 411, 1884) 1,435 bei 15°, v. Ettingshausen (C. f. E. 6 720, 1884) 1,433 bei 15,5°, Loeb und Nernst (Zeitschr. phys. Chem. 2 953, 1889) 1,431 bei 16°, C. L. Weber (Electr. Zeitschr. 1891), 1,430 bei 22,5°.

Diffusions- und electrolytische Thermoketten) betrafen, meine Theorie der electromotorischen Wirksamkeit der Ionen nicht bereits auf ein sicheres Fundament der Erfahrung gestellt war, weiterer Beurtheilung anheimstellen.

4. Die nunmehr als durchaus unzweifelhaft erwiesene Thatsache, dass meine Theorie der electromotorischen Wirksamkeit der Ionen in den sehr zahlreichen untersuchten Fällen zu mit der Erfahrung stimmenden Resultaten geführt hat, wirft ein Streiflicht auf eine wiederholt aufgeworfene Frage, *ob denn der osmotische Druck gelöster Substanzen thatsächlich dem Gasdrucke gleich ist*. Meine Theorie beruht auf dieser Voraussetzung und sie muss nothwendig dort versagen, wo diese Voraussetzung nicht erfüllt ist; ihre Anwendbarkeit beweist unwiderleglich die Richtigkeit des van't Hoff'schen Gesetzes.

Ich ging bei meinen Betrachtungen von der bekannten Hypothese von Arrhenius aus; es lässt sich jedoch die electromotorische Kraft der Concentrationsketten unabhängig von jeder speciellen Anschauung über die galvanische Stromleitung durch einen isothermen und reversiblen Kreisprocess berechnen, indem man die durch den Strom erzeugten Concentrationsänderungen dadurch, dass man mittelst halbdurchlässiger Wände der Lösung Wasser entzieht bez. zuführt, rückgängig macht, und es ist natürlich die Rechnung ganz in der Weise zu führen, wie H. v. Helmholtz ¹⁾ sie anstellte, welcher das Wasser durch Verdampfung sich isotherm und reversibel entzogen dachte. Berechnet man umgekehrt aus den übereinstimmenden Messungen Negbaur's und den meinigen den osmotischen Druck der gelösten Substanz, so gelangt man, wie sofort zu übersehen, zu dem (übrigens mit den bisherigen Bestimmungen des Gefrierpunktes und Siedepunktes stimmenden Resultate), *dass der osmotische Druck verdünnter Salzlösungen sehr nahe so gross sein muss, als er sich nach van't Hoff und Arrhenius berechnet, und zwar geht die Genauigkeit fast überall bis auf 1—2 Proc.* Die Messung electromotorischer Kräfte ist in verdünnten Lösungen jedenfalls bei weitem die genaueste Methode, die zur indirecten Messung des osmotischen Drucks führt.

1) v. Helmholtz, Wied. Ann. 3. p. 201, 1877.

Hr. Lothar Meyer¹⁾, welcher sich stützend auf directe osmotische Messungen jenes Resultat in Abrede stellt, sieht sich daher in die Nothwendigkeit gesetzt, entweder die übereinstimmenden unabhängigen Messungen von Hrn. Negbaur und mir über Concentrationsketten für total fehlerhaft und die Uebereinstimmung mit der Theorie für zufällig zu erklären, oder in der v. Helmholtz'schen Berechnungsweise jener Ketten einen Fehler anzunehmen, oder schliesslich — das Princip von Carnot-Clausius zu verwerfen, welches gegenwärtig kaum ein Physiker anzweifelt, und das insbesondere der gegenwärtigen theoretisch-chemischen Forschung ihr Gepräge verliehen hat. Es ist wohl evident, dass zur Zeit ein Zweifel der Sicherheit directer osmotischer Messungen und insbesondere der Frage gegenüber, ob die von der Theorie geforderten *halbdurchlässigen* Wände thatsächlich beim jeweiligen Versuch hinreichend realisirt sind, am ehesten angebracht ist.²⁾

5. Schliesslich sehe ich mich durch eine, wie mir scheint, ungerechtfertigte Auffassungsweise Hrn. Negbaur's gezwungen, so ungern ich es auch thue, in eigener Angelegenheit einige Bemerkungen hinzuzufügen. Hr. Negbaur nennt die Planck'sche Theorie eine Verallgemeinerung der meinigen; dem gegenüber muss ich betonen, dass Hr. Planck zunächst eine Ableitung der von mir theoretisch gewonnenen und experimentell verificirten Formeln gegeben hat, die mit der meinigen sich im wesentlichen deckt, und sodann die Integration meiner Differentialgleichungen auch für den Fall durchgeführt hat, dass zwei verschiedene Electrolyte sich berühren. Ich hatte wiederholt darauf hingewiesen, dass sich mit Hilfe meiner An-

1) L. Meyer, Berichte der Berl. Akad. vom 12. Nov. 1891.

2) So ist z. B. die Ferrocyankupfermembran für KNO_3 durchlässig, wie Pfeffer, Osmotische Untersuchungen p. 48 u. 113, 1877, betonte und Tammann, Wied. Ann. **34**. p. 310, bestätigte. Dies scheinen J. J. Thomson, Anw. der Dynamik auf Physik und Chemie, Leipzig 1890, p. 225. Adie, Chem. Soc. Juni 1891 und Lothar Meyer, l. c. p. 489, übersehen zu haben; Pfeffer übrigens hat die Bedeutung dieses Cardinalpunktes klar erkannt und hervorgehoben. Daher muss denn auch der beim KNO_3 beobachtete Druck natürlich *kleiner* als der theoretische ausfallen. Richtige Werthe fand de Vries, Zeitschr. physik. Chem. **2** p. 425. 1888, nach der plasmolytischen Methode, die hier einwandfrei ist.

schauungen über die electromotorische Wirksamkeit der Ionen u. A. auch die vollständige Theorie der Flüssigkeitsketten wird geben lassen; wenn Hr. Planck dies Problem für den Fall, dass die Electrolyte völlig dissociirt sind, in höchst vollständiger und eleganter Weise gelöst hat, so weiss ich dies Verdienst gewiss zu würdigen, kann jedoch darin nur einen Ausbau meiner Theorie nach einer speciellen Seite hin, keineswegs eine Verallgemeinerung der meinigen, erblicken.

Ich kann daher auch nicht zustimmen, wenn Hr. Negbauer davon spricht, dass durch seine Messungen über Flüssigkeitsketten „die Planck'sche Theorie unabhängig von der meinigen“ (l. c. p. 757) bestätigt sei, und ich würde mich zum Widerspruch berechtigt fühlen, auch wenn ich nicht selber bereits meine Theorie der galvanischen Stromerzeugung u. A. auch auf Flüssigkeitsketten mit Erfolg angewandt hätte (s. Kap. 4 meiner Abh.). Uebrigens können derartige Missverständnisse, die Hr. Planck sicherlich ebenso gern vermieden sieht, wie ich selber, nur einer ungenauen Lectüre seiner Arbeiten entspringen. — Was die neueste Untersuchung von Hrn. Planck¹⁾ anbetrifft, in welcher gewisse Theorien von Lord W. Thomson, von Helmholtz, Lippmann, Warburg und mir systematisch zusammengestellt werden, so sehe ich mich allerdings veranlasst, um der Nothwendigkeit ähnlicher späterer Reclamationen thunlichst rechtzeitig vorzubeugen, gegen eine Stelle dieser Untersuchung Bedenken zu äussern, die vielleicht für weniger mit der Sache Vertraute irreführend sein kann. Hr. Planck bemerkt (p. 386), dass „seine Untersuchungen zu einer neuen, von den üblichen Anschauungen unabhängigen Bestätigung der von W. Nernst aufgestellten Theorie der electromotorischen Wirksamkeit der Ionen in Lösungen und an unpolarisirbaren Electroden führen.“ Ich kann nicht finden, dass die thermodynamische Beweisführung bei Ableitung der Potentialdifferenz zwischen zwei verschiedenen Lösungen des gleichen Electrolyten oder zwischen einer umkehrbaren Electrode und Lösung bei Hrn. Planck anders als in der Form verschieden ist von der meinigen (l. c. p. 137 und 147), indem Hr. Planck nach meinem Vorgange

1) Planck, Wied. Ann. 44. p. 385. 1891.

die maximale äussere Arbeit, die beim Uebertritt der Ionen gewonnen werden kann, gleich der gesuchten Potentialdifferenz setzt. Wenn ich daher auch nicht zugeben darf, dass Hr. Planck mit dem Entropieprincip einen neuen Gesichtspunkt zur Behandlung des Problems gebracht hat, so liegt es mir natürlich durchaus ferne, den Fortschritt in Abrede zu stellen, welchen eine derartige systematische Zusammenstellung für die Klärung der schwebenden Fragen bedeutet.

Göttingen, Physik. Institut, Januar 1892.

XII. Ueber die Ausbreitung electrischer Schwingungen im Wasser; von E. Cohn.

(Aus den Sitzungsber. der Acad. d. Wiss. zu Berlin vom 3. Decbr. 1891.)

1. Die Dielectricitätsconstante (D. C.) des Wassers ist von Arons und mir aus Kraftmessungen zu 76 bestimmt worden.¹⁾ — Später konnte ich zeigen, dass aus der Beobachtung des zeitlichen Verlaufs von Condensatorladungen ein Werth für jene Grösse folgt, der mit dem obigen innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmt.²⁾ — Eine dritte unabhängige Methode, D. C. zu messen, liefern die Hertz'schen Schwingungen: bestimmt man mittelst derselben den Brechungsexponenten (n) eines Körpers von sehr geringem Leitungsvermögen für sehr lange Wellen, so folgt nach Maxwell's Theorie die D. C. (K) zum mindesten mit grosser Annäherung aus der Gleichung $K = n^2$, welche für unendlich lange Wellen und vollkommene Nichtleiter strenge Gültigkeit beansprucht. —

Es war aus zwei Gründen wünschenswerth, dass die D. C. des Wassers auch nach dieser Methode bestimmt würde. Einmal ist in keinem andern bekannten Fall die Maxwell'sche Beziehung in so schroffem Widerspruch zu den Thatsachen, sofern man n — wie das bis vor kurzem stets geschah — aus optischen Messungen extrapolirt. Andererseits war zu hoffen, dass einer solchen Untersuchung auch wässrige Lösungen von einigem Leitungsvermögen zugänglich sein würden, und dass es so möglich sein würde, eine Vorstellung endgültig zu beseitigen, die, obwohl durch manche Thatsachen widerlegt³⁾, und durch keine gestützt, sich dennoch hartnäckig erhält: die Vorstellung, dass Leitungsvermögen und D. C. in gegenseitiger Abhängigkeit von einander stünden, dass die D. C. eines guten Leiters unendlich sei, und dass das Wasser seine hohe D. C. den Spuren gelöster Electrolyte verdanke.⁴⁾

1) Cohn und Arons, Wied. Ann. **33**. p. 13. 1888.

2) E. Cohn, Sitzungsber. der Berl. Acad. p. 405. 1889.

3) Cohn und Arons, Wied. Ann. **28**. p. 455, 474 ff und **33**. p. 24 f.

4) S. z. B. J. J. Thomson, Phil. Mag. (5) **31**. p. 154 f. 1891.

Hertz'sche Schwingungen sind bereits mehrfach benutzt worden, um D. C. zu messen, mit gutem Erfolge besonders von Arons und Rubens.¹⁾ Sie bestimmten die Brechungsexponenten electrischer Wellen für eine Reihe gut isolirender flüssiger und fester Substanzen, und sie fanden ausnahmslos das Maxwell'sche Gesetz bestätigt, auch in den Fällen, wo die optischen Beobachtungen demselben zu widersprechen schienen. Sie lieferten damit für die von ihnen untersuchten Körper den Beweis, dass der anscheinende Widerspruch nicht der Maxwell'schen Lichttheorie zur Last fällt, sondern lediglich der unzulässigen Ausdehnung empirischer Dispersionsformeln entsprang.

Aber gerade dem Wasser gegenüber versagte die Methode von Arons und Rubens. Angaben in der Litteratur und eigene Erfahrungen liessen mich annehmen, dass das bezeichnete Ziel zu erreichen sein würde, wenn man dafür sorgte, dass die Reflexionen an den Grenzflächen des Wassers keine Störungen verursachen könnten.²⁾ Eine Anordnung, welche dieser Forderung genügt, soll im Folgenden beschrieben werden. Mittelt derselben hat sich bisher zeigen lassen:

a) Für Schwingungen, deren etwa 100 Millionen in der Secunde verlaufen, ist der Brechungsexponent des destillirten Wassers 8,6 bei 17° C. Daraus folgt nach Maxwell's Gesetz die D. C. 73,5.

b) Die Methode gestattet Messungen der D. C. wässriger Salzlösungen noch bei einem Leitungsvermögen $\lambda = 500 \cdot 10^{-10}$, bezogen auf Quecksilber.

c) Die D. C. wächst mit zunehmendem Salzgehalt, aber äusserst langsam. Die Zunahme beträgt etwa 7 Proc., wenn man von destillirtem Wasser ($\lambda \cdot 10^{10} = 7,4$) zu einer Kochsalzlösung $\lambda \cdot 10^{10} = 455$ übergeht. Die beobachtete D. C. des destillirten Wassers ist folglich als innerhalb der Fehlergrenzen mit der D. C. des vollkommen reinen Wassers identisch anzunehmen.

1) Arons und Rubens, Wied. Ann. 42. p. 581 und 44. p. 206. 1891.

2) Dass sehr kräftige Reflexion stattfindet, ist, falls die Maxwell'sche Beziehung gilt, zu erwarten: für $n = 8,6$ ergiebt die Fresnel'sche Formel die senkrecht reflectirte Intensität gleich 63 Proc. der auffallenden (während z. B. für $n = 1,5$ dieselbe Grösse 4 Proc. beträgt).

d) Der Brechungsexponent des destillirten Wassers ist in ausserordentlich hohem Grade von der Temperatur abhängig. Die Abnahme beträgt etwa 7 Proc. im Intervall 9° bis 35° C. Diese Veränderlichkeit ist in guter Uebereinstimmung mit der von Lorentz¹⁾ abgeleiteten Beziehung

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d} = \text{const.},$$

wo d die Dichte bezeichnet. Sie ist durchaus unverträglich mit den Formeln

$$\frac{n^2 - 1}{d} = \text{const.},$$

oder

$$\frac{n - 1}{d} = \text{const.},$$

welche in dem engen Bereich der optischen Brechungsexponenten oft gute Dienste geleistet haben.

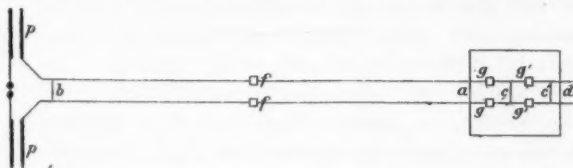
Es wird die nächste Aufgabe sein, das neue Gebiet, welches jetzt für die Messung der D. C. auch im Bereich der Leiter gewonnen ist, genauer zu durchforschen. Wo aber erhöhtes Leistungsvermögen auch der Anwendung *dieser* Methode Grenzen zieht, da eröffnet sich gleichzeitig die Aussicht, die *Dämpfung* der Schwingungen messend zu verfolgen, und damit denjenigen Theil der Maxwell'schen Theorie einer Prüfung zu unterziehen, über welchen bisher experimentelle Erfahrungen kaum vorliegen, welcher aber, wie ich an anderer Stelle gezeigt habe²⁾, auf *allgemeine* Gültigkeit sicher keinen Anspruch erheben kann.

2. Das Beobachtungsverfahren war das folgende. Die Schwingungen eines Hertz'schen Oscillators werden von einem Paar gegenübergestellten Platten pp aufgenommen und an den beiden in 7 cm Abstand parallel ausgespannten Drähten bd entlang geleitet (vgl. die Figur p. 373). Die letzteren durchsetzen zwischen a und d eine Steingutwanne von 66 cm Länge und 39 cm Breite in einer Höhe von 10 cm über dem Boden. — Die Wanne wird bis zur Höhe von 20 cm mit Wasser ge-

1) Lorentz, Wied. Ann. **9**. p. 641. 1880; vgl. hierzu die Rechnungen von Lebedew, Wied. Ann. **44**. p. 307. 1891.

2) E. Cohn, Wied. Ann. **45**. p. 55. 1892.

füllt. Zwischen a und b können auf den Drähten ein paar kleine „Leydener Flaschen“ ff (die unter sich in starrer Verbindung stehen), verschoben werden. Sie sind nach dem Vorgang von Rubens¹⁾ aus kurzen Glasröhrchen gebildet, die von einigen Windungen dünnen Drahtes umgeben sind. Die Drähte führen zu einem Paalzow-Rubens'schen Dynamo-Bolometer²⁾ welches die Energie der Schwingungen an der Stelle ff zu messen gestattet. — Ein zweites Paar „Flaschen“ gg lässt sich zu gleichem Zweck innerhalb der Wanne verschieben. Dieses Paar besteht aus zwei dünnwandigen engen Glasröhrn, deren jede einen der Paralleldrähte in $1\frac{1}{2}$ Windungen knapp umschliesst, die beiden offenen Enden vertical nach oben streckt und mit Quecksilber gefüllt ist. Kupferdrähte vermitteln die Verbindung mit dem Bolometer. — Bei a , im Wasser, aber hart an der Wand des Trogs, sind die Paralleldrähte von



einem kurzen Querbügel überbrückt. Nachdem das Inductorium in Gang gesetzt ist, sucht man diejenige Stellung auf, die man einer zweiten Brücke b geben muss, damit die Flaschen ff ein Maximum der Energie anzeigen. An dieser Stelle wird die Brücke b fixirt. Es sind dann die Theile des schwingenden Systems, welche einerseits zwischen b und dem Oscillator, andererseits zwischen b und a liegen, in Resonanz. (Dass die Einstellung nicht beeinflusst war durch die Resonanzverhältnisse des Stückes ad , wurde durch willkürliche Veränderungen des letzteren in besonderen Versuchen festgestellt). — Nun werden die Flaschen gg mit dem Bolometer verbunden und es wird, während die Brücken a und b an ihrem Ort bleiben, die Lage einer dritten Brücke c bestimmt, für welche gg maximale Energie anzeigen. Dann sind auch die Theile ba und ac in Resonanz. Dass es die Resonanz des Unisono und

1) Rubens, Wied. Ann. **42**, p. 154. 1891.

2) Paalzow und Rubens, Wied. Ann. **37**. p. 529, 1889.

nicht diejenige mit einem Obertone ist, davon überzeugt man sich, indem man die Flaschen je durch ihr Intervall wandern lässt; — oder indem man auf $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$ des Intervalls ab neue Brücken legt, wobei dann jede Spur von Resonanz verschwindet. — Die Entfernungen ba und ac geben aber noch nicht die Wellenlängen, die in den beiden Medien der gleichen Schwingungszahl zugehören. Vielmehr ist offenbar für jede der Brücken eine zunächst unbekannte Zusatzlänge in Anrechnung zu bringen. Um sie zu finden, wird die Brücke c gegen d hin verschoben (während gg an ihrer Stelle bleiben oder in die Lage $g'g'$ gebracht werden), und eine neue Stelle c' aufgesucht, für welche gg ein Maximum ergibt. Jetzt ist ac' mit ba in Resonanz; — aber diesmal ist es die Resonanz mit der Octave. Denn wenn man jetzt bei ruhendem c' die Flaschen gg von c' bis a verschiebt, so geht die Wirkung durch zwei Maxima (bei g' und bei g) und ein Minimum (bei c) hindurch. — Die Verschiebung cc' misst nun direct die Wellenlänge l_w im Wasser, frei von den Endcorrectionen; den Betrag der letzteren (δ) findet man zugleich, indem man die Differenz $cc' - ac$ bildet. — Dieser Werth von δ (er betrug 4,6 cm) wurde als gültig auch für die Luftwelle ba angenommen, d. h. die Wellenlänge in Luft: $l_o = \overline{ab} + \delta$ gesetzt. Dieselbe ist zwar acht- bis neunmal so lang als l_w ; aber einerseits hatte eine frühere Untersuchung¹⁾ gezeigt, dass die Endcorrection sich kaum merklich mit der Wellenlänge ändert, andererseits ist ein kleiner Fehler in δ , der gegenüber der kurzen Wasserwelle (etwa 34 cm) sehr in Betracht fallen würde, gegenüber der langen Luftwelle (fast 3 m) ohne Bedeutung.

3. Es erübrigt, die Beobachtungsdaten mitzutheilen, aus denen die oben bereits mitgetheilten Schlüsse folgen.

Tabelle I enthält eine Beobachtungsreihe über den Einfluss gelösten Salzes. Eine grössere Zahl älterer Beobachtungen, bei welchen die Methodik der Messungen noch weniger ausgebildet war, ist mit ihr in wesentlicher Uebereinstimmung, für die Berechnung aber nicht benutzt worden.

1) Cohn und Heerwagen, Wied. Ann. 43. p. 365. 1891.

Tabelle I.

$\lambda \cdot 10^{10}$	ab	ac	ac'	$\delta_{m.}$	l_o	l_w	n	K
7,4	287,8	29,5	63,6	4,6	292,4	34,1	8,57	73,5
132	—	29,2	—	—	—	33,8	8,65	74,8
455	—	28,4	—	—	—	33,0	8,86	78,5

Die erste Zeile der Tabelle bezieht sich auf destillirtes Wasser, die beiden folgenden auf Kochsalzlösungen. Die Temperaturen lagen bei allen Beobachtungen zwischen 16,8 und 17,2. Die erste Spalte enthält die Leitungsvermögen λ , bezogen auf Quecksilber; die folgenden drei Spalten geben die direct gemessenen Brückenabstände in Centimetern. Die Zahlen der weiteren Spalten folgen aus ihnen gemäss dem oben gesagten. Die Fehlergrenze für l_o ist auf weniger als 2 cm, diejenige für l_w auf 0,2 bis 0,3 cm zu schätzen. Die letztere steigt mit wachsendem Leitungsvermögen zuerst kaum merklich, dann schneller und schneller an, indem infolge der wachsenden Dämpfung das Maximum immer weniger scharf hervortritt. Für Salzlösungen, deren λ beträchtlich über $500 \cdot 10^{-10}$ lag, waren Einstellungen von einiger Schärfe nicht mehr möglich. Aus der Gesammtheit der Beobachtungen ergibt sich, dass die Zunahme des Brechungsexponenten mit dem Salzgehalt sicher verbürgt ist, wenn auch der Zahlenwerth dieser Zunahme mit procentisch sehr grosser Unsicherheit behaftet ist.

Noch ist zu bemerken, dass die Beziehung $K = (l_o/l_w)^2$ in aller Strenge nur für vollkommene Nichtleiter gilt. Maxwell's Theorie gibt aber auch die Correction für leitende Substanzen. Aus den Gleichungen Treatise II § 798 folgt durch eine einfache Rechnung

$$K = \left(\frac{l_o}{l_w} \right) - (2 Cl_w V_o)^2$$

wo C das Leitungsvermögen in absolutem magnetischem Maass und V_o die Lichtgeschwindigkeit im Vacuum bedeutet. Die numerische Ausrechnung ergibt, dass für die vorliegenden Verhältnisse der Betrag des Correctionsgliedes in die Fehlergrenzen fällt. —

Den Einfluss der Temperatur zeigt Tabelle II.

Tabelle II.

θ	l_w	δl_w beobachtet	δl_w berechnet	n	K
9,5°	33,5	—	—	8,73	76,2
10,5	33,7	0,2	0,0	8,68	75,3
16,8	34,1	0,6	0,4	8,57	73,5
19,8	34,3	0,8	0,6	8,53	72,7
27,2	34,7	1,2	1,4	8,43	71,0
31,7	35,3	1,8	1,9	8,28	68,6
35 3	35,7	2,2	2,4	8,19	67,1

Alle Beobachtungen dieser Reihe beziehen sich auf destillirtes Wasser, dessen Leitungsvermögen, bei 15° C. gemessen, $7 \cdot 10^{-10}$ bis $8 \cdot 10^{-10}$ betrug. Die erste Spalte enthält die Temperaturen θ in Grad Celsius. Die zweite gibt in Centimetern die zugehörige Wellenlänge im Wasser: l_w ; sie ist berechnet aus dem Brückenabstand ac und der Zusatzgrösse $\delta = 4,6$. (Die Wellenlänge in Luft ist stets dieselbe: 292,4.) Unter δl_w sind die Differenzen der Wellenlängen gegen diejenige bei 9,5° aufgeführt, und zwar erstens nach den Beobachtungen, zweitens nach der Lorentz'schen Formel. Die beiden anderen oben angeführten Formeln würden Differenzen verlangen, die in dem ganzen vorliegenden Intervall nur den Betrag 0,1 cm bez. 0,2 cm erreichen. Die letzten Spalten enthalten Brechungsexponenten und D.C.

Strassburg i. E., November 1891.

Anmerkung bei der Correctur: Der Berechnung des Brechungsexponenten aus den Beobachtungen liegt die Voraussetzung zu Grunde, dass die Wellen sich in dem Gebiet zwischen a und d ausschliesslich im Wasser fortpflanzen. Dieser Forderung glaubte ich mit einer praktisch ausreichenden Annäherung durch die angegebenen Dimensionen der Versuchsanordnung entsprochen zu haben. Einige neuere Beobachtungen deuten jedoch darauf hin, dass der Querschnitt der Wassermasse gegenüber dem Abstände der Drähte noch nicht gross genug war, und dass dadurch der absolute Werth des Brechungsexponenten um einige Procent zu klein gefunden ist. Die Angaben über die Abhängigkeit desselben von Salzgehalt und Temperatur, welche auf Differenzbestimmungen beruhen, werden dadurch nicht berührt.

Strassburg i. E., Februar 1892.

XIII. *Verbesserte Construction des Babinet'schen Compensator; von K. E. F. Schmidt.*

In einem in dem Decemberheft 1890 der Zeitschrift für Instrumentenkunde abgedruckten Aufsätze habe ich die Fehlerquellen behandelt, die bei dem Babinet'schen Compensator in seiner jetzigen Gestalt entstehen können. Es wurde dort u. a. besonders eine fehlerhafte Orientirung der Quarzkeile als Fehlerquelle genannt. Solche Orientirungsfehler können beim Einstellen durch Drehungen der Keile um zwei Axen, von denen die eine in Richtung der Lichtstrahlen liegt, die andere eine zu diesen geneigte (nahezu senkrechte) Richtung hat, entstehen. In wieweit sich diese Fehler durch eine sorgsame Ausführung der Schlittenführung vermeiden lassen, kann ich nicht beurtheilen; ebenso wenig, ob sie ganz zu umgehen sind und nicht nach vielfachem Gebrauche des Instrumentes auftreten, auch wenn sie im Anfang nicht vorhanden waren.

Jedenfalls habe ich sie an zwei aus verschiedenen Werkstätten stammenden Instrumenten nachgewiesen.

Eine geänderte Versuchsanordnung schliesst diese Fehlerquellen völlig aus.

Es gibt für die Messungen mit dem Compensator zwei Methoden: bei der allgemein üblichen wird der Interferenzstreif stets an einer *festen* Marke eingestellt und bei Lageänderungen durch Verschieben eines beweglichen Keils wieder an jener Marke erzeugt.

Die zweite Messmethode besteht darin, die Keile gegen einander unbeweglich stehen zu lassen und die Verschiebungen des Interferenzstreifens mit einer *beweglichen* Marke zu messen.

Diese Art der Messung ist bisher nicht verwendet. Sie bietet den Vortheil einer leichten Justirung der Quarzkeile und vermeidet jede Fehlerquelle, die durch Bewegen derselben entsteht.

Ein für diese Messmethode eingerichtetes Instrument habe ich von der Firma Schmidt und Haensch in folgender Weise ausführen lassen:

An dem für Ocularmikrometer üblichen Gehäuse G (Fig. 1 und 2) ist mit der einen Deckplatte ein kleiner Rohransatz r_1 fest verbunden. In diesen ist ein kurzer Tubus r_2 eingeschoben, an dem der eine Quarzkeil k_1 festsetzt; dieser Tubus trägt einen kleinen Hebel h , der den feststehenden Rohransatz in einer spaltförmigen Oeffnung o durchsetzt. Der Hebel kann durch zwei an dem Gehäuse montirte feine Stellschrauben S um kleine Winkel gedreht werden. In den Tubus r_2 wird ein dritter r_3 eingeschoben, der den zweiten Quarzkeil k_2 trägt; r_3 kann in r_2 gedreht werden und durch die Schraube s in einer gewünschten Lage in r_2 festgestellt werden.

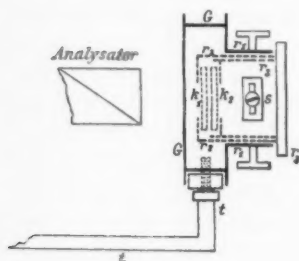


Fig. 1.

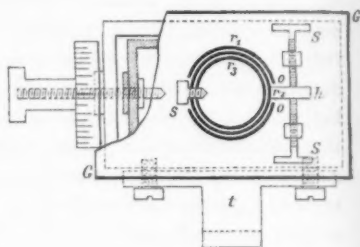


Fig. 2.

Vor dem ersten Keil verschiebt eine Schlittenführung einen Rahmen, an dem die Signalmarke (Fadenkreuz oder besser zwei Parallelfäden) festsetzt. Eine auf der Schraubenaxe befestigte Trommel zählt die Bruchtheile einer Umdrehung, während die ganzen Umdrehungen an einer Theilung oben am Gehäuse in üblicher Weise abgelesen werden.

Das Gehäuse kann durch einen Träger t mit dem beweglichen Arm des Spectrometers verbunden werden, sodass die Mitte der Quarzkeile sich vor der Mitte des Analysators befindet.

Die Justirung des Instrumentes ist eine sehr einfache und sichere. Nachdem die Polarisationsebene im Polarisator \perp zur Einfallsebene gestellt und das Beobachtungsrohr auf den Spalt gerichtet ist, wird der Analysator gekreuzt und der Compensator angeschraubt. Der zweite Tubus wird ausgezogen und am ersten solange gedreht, bis Dunkelheit eintritt. Dann

wird der dritte Tubus eingeschoben und wieder solange gedreht, bis Dunkelheit eintritt, worauf die Schraube s an gezogen wird. Die Hauptschnitte der Quarzkeile sind jetzt für alle Fälle richtig gegen einander orientirt. Sollte die Orientirung gegen die Einfallsebene durch Abnehmen des Compensators kleine Aenderungen erfahren, so lässt sich durch Lösen der Stellschrauben S leicht die richtige Einstellung wieder hervorrufen.

Zur Erreichung der grössten Genauigkeit müssen diese Einstellungen mit Sonnen- oder electrischem Lichte ausgeführt werden.

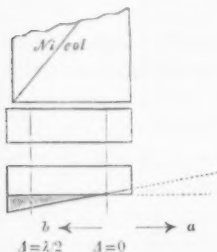
Die Wahl der Grösse der Keilwinkel hängt von der Grösse der Nicols ab. Es ist nothwendig, dass man den Weg des Streifens von der Stellung, wo die Phasendifferenz der \perp und \parallel zur Einfallsebene polarisirten Componenten $\Delta = 0$ ist bis zu der, wo $\Delta = \frac{1}{2}\lambda$ ist, verfolgen kann. Diese Verschiebung ist nothwendig und hinreichend, indem man bei Messungen von Phasenänderungen, die $\frac{\lambda}{2}$ überschreiten, durch Drehen der Nicols um 90° bis zu beliebigen Vielfachen von $\frac{\lambda}{2}$ — wenigstens bei durch farbige Gläser nahezu homogen gemachtem Lichte — gelangen kann. Bei dem für das hiesige Laboratorium angefertigten Instrumente beträgt der Keilwinkel $30'$. Der zweite Keil ist durch eine planparallele Platte ersetzt, um die Grösse der Verschiebung und somit die Genauigkeit zu erhöhen. Die Fläche der geraden Nicols am Apparat beträgt 11×11 mm.

Für das genannte Instrument entsprechen der Verzögerung $= \lambda$: ca. 3000 τ (Trommeltheile), und die grössten Abweichungen zweier Zahlen in dem gleichen Beobachtungssatze erreichen nicht 20 τ . Die grössten bei ungünstiger Beobachtung vorkommenden Abweichungen der Messung bleiben also unter $0,009 \lambda$, eine Grösse, die bei den Einstellungen in den Compensatoren üblicher Construction auch gefunden wird¹⁾, dabei ist das Resultat hier aber frei von jedem Fehler, der durch falsche Orientirung entsteht.

Die beschriebene Construction lässt nur eine Compensation der Beschleunigung oder Verzögerung zu. Der zur Compen-

1) K. E. F. Schmidt, Zeitschr. f. Instrum.-Kunde p. 443. 1891.

sation dienende Theil ist die keilförmige Schicht, um welche das Prisma die Planplatte an Dicke übertrifft, es genügt also diese allein zu betrachten. Ist die Prismenkante \parallel der optischen Axe, so wird bei Beschleunigung der \perp gegen die \parallel Componente der Streif nach a rücken, bei Verzögerung nach b , nur letztere Verschiebung lässt sich verfolgen, da bei



der Verschiebung in Richtung a der Interferenzstreifen bald an die Grenze des Gesichtsfeldes gelangt; ist die optische Axe \perp zur Prismenkante, so findet das umgekehrte statt. Man kann jedoch mit jedem der Instrumente sowohl Beschleunigungen wie Verzögerungen messen. Ist der Compensator, wie im ersten Falle, auf Compensation der Verzögerung gebaut, so hat man zur Messung von Verzögerungen die Nicols so zu stellen, dass zunächst der der Phasendifferenz 0 entsprechende Streif im Gesichtsfeld erscheint. Um Beschleunigungen zu messen, würde das eine Nicol um 90° gedreht werden müssen und von der Stellung auszugehen sein, wo $\Delta = \lambda/2$ ist. Im ersten Falle compensirt man die Verzögerung, im zweiten fügt man zu der Beschleunigung noch so viel zu, dass der Unterschied wieder $\lambda/2$ beträgt.

Es ist noch zu erwähnen, dass bei dem angegebenen Keilwinkel die Streifen nur mit schwachen Vergrößerungen zu betrachten sind. Ich ersetzte mit gutem Erfolg das Ocular des Beobachtungsrohres durch eine Blende mit einer kleinen runden Oeffnung und beobachte ohne jede Vergrößerung.

Der Compensator erfordert natürlich eine gleichmässige Beleuchtung über die ganze Strecke, längs der die Verschiebung erfolgt.

Halle a. S., Phys. Laboratorium, Januar 1892.

XIV.
über
keit

1
sug
versch
(p. 52

auf e
in ein
einen
durch
nach
tung
Nun
schein
stellte
ergebe
gezeig
beding
umgel
Bäuch
Beoba
Max
die v
eines

F
Versu
Dielec
vorgel
überz

1
2

XIV. Bemerkung zur Abhandlung des Hrn. Waitz über die Messung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit electricischer Wellen in verschiedenen Dielectricis¹⁾; von L. Arons und H. Rubens.

Hr. Waitz bespricht in einem Aufsatz „Ueber die Messung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit electricischer Wellen in verschiedenen Dielectricis“ auch unsere Arbeit.²⁾ Er schreibt (p. 528):

„Es wurde bei diesen Beobachtungen aber nicht der ganze auf einer Seite der Zuleitungsstelle gelegene Theil des Drahtes in ein anderes Medium als Luft gebracht, sondern von der einen Schmalseite des Rechtecks war nur ein Stück Draht durch das andere Medium geführt, und dies Drahtstück lag nach der Versuchsanordnung und, wie auch directe Beobachtung zeigte, in der Nähe eines Schwingungsknotens des Systems. Nun hatten sich mir aber bei ähnlichen, schon vor dem Erscheinen der Arbeit der Herren Arons und Rubens angestellten Versuchen Differenzen gegen das Maxwell'sche Gesetz ergeben und bei Verfolgung der Beobachtungen hatte sich gezeigt, wie aus dem Nachfolgenden hervorgeht, dass diese bedingt seien durch die relative Lage des mit Flüssigkeit umgebenen Drahtstückes gegen die Schwingungsknoten und Bäuche. Es erklärt sich dann die Uebereinstimmung der Beobachtungsergebnisse der Herren Arons und Rubens mit Maxwell's Gesetz wahrscheinlich aus dem Umstande, dass die von ihnen untersuchte Strecke der Welle in der Nähe eines Schwingungsknotens gelegen war.“

Hr. Waitz behauptet vor allen Dingen, wir würden andere Versuchsergebnisse erhalten haben, wenn wir den Wechsel des Dielectricums an anderen Stellen als an den Knotenpunkten vorgenommen hätten. Wir haben uns selbstverständlich davon überzeugt, dass wir *keine* andere Lage des Indifferenzpunktes

1) Waitz, Wied. Ann. **41**. p. 527. 1891.

2) Arons u. Rubens, Wied. Ann. **42**. p. 581. 1891.

erhielten, wenn wir den Kasten an verschiedenen Stellen der Leitung anbrachten; nur wurde der Abfall zum Minimum schwächer, wenn wir uns den Enden der Drahtleitung näherten. Natürlich beschränkten wir uns für die definitiven Messungen auf diejenige Stellung, bei welcher das Minimum am schärfsten ausgeprägt war, das Resultat also am leichtesten mit grosser Genauigkeit erhalten werden konnte.

Es ist uns unmöglich, über die Bedeutung der von Hrn. Waitz erhaltenen Werthe ein Urtheil abzugeben. Scheinbar ganz unbedeutende Umstände können die Versuchsergebnisse erheblich beeinflussen. Die strengste kritische Durcharbeitung seiner Methode ist für jeden Beobachter auf diesem Gebiet unerlässlich. So musste, worauf wir erst nach längerer Zeit verfielen, bei unserer Methode z. B. vermieden werden, dass die Seiten des Vierecks über die Eckpunkte hinaus Verlängerungen besaßen. Jede derartige Verlängerung konnte zu Resonanzerscheinungen Veranlassung geben, welche die messende Verfolgung des eigentlichen Vorganges vereitelten. Sodann war es nothwendig, die Stelle der Drahtleitung auf welche sich die Vergleichung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit bezog, völlig in Metall einzuschliessen. Nur wenn, wie wir ausdrücklich hervorheben, an dieser Stelle der ganze Schwingungsvorgang sich einmal in Luft, das andere mal im untersuchten Dielectricum abspielte, liessen sich einwurfsfreie Resultate erhalten. Hr. Waitz bemerkt selbst (p. 531) von seinen Untersuchungen sprechend: „Dagegen gaben die weiteren Gefässe überhaupt grössere Werthe der Compensationslängen, und wandte man ganz enge Glasröhren von einigen Millimeter Durchmesser an, so zeigte sich nur ein sehr geringer Einfluss der in ihnen enthaltenen Flüssigkeit auf das Fortschreiten der Welle.“ Freilich konnte Hr. Waitz bei seiner Methode keine Aenderung der Erscheinung wahrnehmen, wenn er, wie nebenbei bemerkt wird, die Holz- oder Glasgefässe durch Metallkästen oder Röhren ersetzte. Wir überzeugten uns bei unseren Versuchen davon, dass bei Benutzung eines Glaskastens statt des Blechkastens die Lage des Indifferenzpunktes eine erheblich andere war, und dass diese Verschiebung sofort ins Auge fiel, wenn man nur eine Metallhülle über den Glaskasten schob oder wieder entfernte. Die Lage des Indifferenzpunktes

bei den Versuchen mit dem Glaskasten war stets eine derartige, dass die Rechnung einen viel kleineren Werth für den Brechungsexponenten ergeben hätte. Die Erklärung liegt offenbar darin, dass in diesem Falle die Schwingungen an der betreffenden Stelle niemals vollständig im untersuchten Dielectricum, sondern zum Theil immer noch im umgebenden Luftraum verliefen. Diese Möglichkeit war durch Verwendung des Metallkastens, welcher beide Drähte umgab, vollkommen ausgeschlossen.

Im übrigen verweisen wir auf die Controlversuche, welche wir nach verschiedenen Richtungen hin angestellt und in unseren Arbeiten ¹⁾ beschrieben haben.

Berlin, Physik. Institut, December 1891.

XV. *Ein electrolytischer Versuch; von Leo Arons.*¹⁾

(Verhandl. d. Phys. Ges. zu Berlin, 10 Jahrg. p. 67. 1891.)

Bringt man in eine electrolytische Zelle, welche CuSO_4 -Lösung zwischen Kupferelectroden enthält, einen Kupfercylinder, so wird ein Theil des durch die Zelle geschickten Stromes im Kupfercylinder verlaufen. An den Stellen, an welchen die Stromlinien in den Cylinder eintreten, wird Kupfer niedergeschlagen werden, an den Austrittsstellen die gleiche Kupfermenge in Lösung gehen. Ist der Kupfercylinder um seine wagerechte Axe leicht drehbar angebracht, so wird er bei Stromschluss zu rotiren beginnen, da die der Anode gegenüberstehende Hälfte schwerer, die andere leichter wird. Da das Leitungsvermögen des Kupfers dasjenige der Lösung so bedeutend übersteigt, kann man sich eines Hohlcyinders bedienen, ohne dass die Zahl der durch das Metall gehenden Stromlinien wesentlich vermindert wird. Dieser Umstand ermöglicht es, eine sehr grosse Beweglichkeit des Cylinders bei ganz roh gearbeiteten Axenlagern zu erzielen. Man kann nämlich die

1) Arons u. Rubens, l. c. p. 379. u. Wied. Ann. 44. p. 206. 1891.

Wanddicke des Hohlcyinders leicht so berechnen, dass der an den Enden geschlossene Cylinder in einer concentrirten CuSO_4 -Lösung schwimmt, in Wasser dagegen untersinkt; es lässt sich dann eine Concentration herstellen, in welcher der Cylinder nur eben untersinkt, mithin auf sein Axenlager fast gar keinen Druck ausübt.

Der kleine von mir benutzte Apparat bestand aus einem länglichen Glasgefäss mit viereckigem Querschnitt. Der Kupfercylinder, welcher fast die ganze Breite des Kastens ausfüllte, hatte bei einer Höhe von 4,5 cm einen Durchmesser von 10 cm. Die Wandstärke betrug etwa 1,8 mm. An den Enden war er durch eingekittete Hartgummiplatten geschlossen, durch welche die Axe, ein Glasstäbchen von 1 mm Durchmesser, nach beiden Seiten um wenige Millimeter hervorragte. Die Axenlager bestanden aus kleinen dreieckig eingefeilten Hartgummiplättchen, welche an die Wand des Glasgefässes angekittet waren. Der Cylinder drehte sich langsam und continuirlich bei Strömen von 0,1 bis 1 Ampere; die Bewegung verlangsamt sich allmählich, in erster Linie wohl dadurch, dass die Cylinderoberfläche durch die Electrolyse rauh wird; bei längerem Laufen (mehrmaliger ganzer Umdrehung) schien die Bewegung regelmässiger zu werden. Gelegentliche Versuche ergaben eine angenäherte Proportionalität der Umdrehungsgeschwindigkeit mit der Stromintensität. Genauere Versuche waren an dem vorhandenen Apparat nicht auszuführen. Möglicherweise aber könnte das Princip in der Hand eines geschickten Technikers zur Construction eines continuirlichen electrolytischen Electrizitätszählers (für Gleichstrom) führen.

Berlin, Physik. Inst. d. Univ.